

BEITRÄGE ZU
KATALYTISCH-KINETISCHEN
ANALYSENMETHODEN
MIT
THERMOMETRISCHER INDIKATION

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
WOLFGANG MEINERS
IFFENS

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0003

BEITRÄGE ZU
KATALYTISCH-KINETISCHEN
ANALYSENMETHODEN
MIT
THERMOMETRISCHER INDIKATION

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
WOLFGANG MEINERS
IFFENS

1978

Dekan : Professor Dr. Horst Rimpler

Leiter der Arbeit: Professor Dr. Herbert Weisz

Referent: Professor Dr. Herbert Weisz

Korreferent : Professor Dr. Heinrich Vahrenkamp

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses : 1. AUG. 1978
.....

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht in :

Analytica Chimica Acta, 90 (1977) 71 - 81



Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. Herbert Weisz danke ich sehr herzlich für viele Anregungen und für die Förderung dieser Arbeit.

Ferner gilt mein Dank allen Kollegen, die mich mit Ratschlägen und Diskussionen während dieser Arbeit unterstützt haben.

C. John, A. Kuhlmann, G. Fritz und P. Koch haben im Rahmen von Mitarbeiter-Praktika in Analytischer Chemie zu dieser Arbeit beigetragen.

Einige spezielle Geräte wurden in der feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn K. Läufer angefertigt.

Regenwasserproben wurden von Dr. G.Rönicke, Schallstadt , und Bodenproben wurden von Dr. K. Stahr, Institut für Bodenkunde der Universität Freiburg, zur Verfügung gestellt.

Ihnen allen sei an dieser Stelle besonders gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

=====

	Seite
I Einleitung	1
1. Grundsätzliches zur Temperaturmessung in der chemischen Analyse	1
2. Zur Technik der Temperaturmessung	2
3. Thermometrische Indikation für analytische Bestimmungen	3
4. Thermometrie in der katalytisch kinetischen Analyse	4
5. Zielsetzung dieser Arbeit	5
II Doppelindikation	
Allgemeiner Teil	7
Praktischer Teil	13
1. Die Bestimmung von Eisen(III)	13
2. Die Bestimmung von Cyanid	21
3. Die Bestimmung von Molybdän	31
4. Die Bestimmung von Sulfid Thiosulfat, Thioharnstoff und Cystein	38
Bestimmung von Sulfid über Schwefel- wasserstoffgas	53
Ausführung der Bestimmung von Natrium- sulfid	55
Bestimmung von Sulfid im Durchfluss	59

III	Thermometrische Indikation von Reaktionen mit einem festen Partner	64
-----	--	----

Allgemeiner Teil

1.	Möglichkeiten zur Erhöhung des thermometrischen Meßwertes	64
2.	Zur Reaktion von festen Stoffen miteinander	65
3.	Reaktionen mit einem gelösten und einem festen Partner	66
4.	Ausführungsformen für katalytisch-kinetische Bestimmungen mit gelösten und festen Partnern	67

Praktischer Teil

A)	Allgemeine Untersuchungen zum Verhalten von Mischungen fester Stoffe	69
B)	Beschreibung der Arbeitstechniken	73
1.	Katalysator gelöst, Reagenzien fest	
a)	Die Verwendung von wenig Feststoffmischung und viel Katalysatorlösung	73
	Die Bestimmung von Kupfer	73
b)	Rotierendes Reaktionsgefäß mit Mischung der Reaktanden	78
	Die Bestimmung von Eisen(III)	79
c)	Verwendung einer festen Reagenzmischung in der Lochplatte	82
	Bestimmungen mit Zink und Wasserstoffperoxid als Reagenzien	86
	Die Bestimmung von Blei	89
	Die Bestimmung von pH-Werten von sauren Lösungen	92

	Seite
Bestimmung von pH-Werten in Regenwasser	95
Die Bestimmung von Silber	98
Die Bestimmung von Jodid	100
Bestimmungen mit einer festen Jod-Azid-Reagensmischung	102
Die Bestimmung von Natriumsulfid	103
Die Bestimmung von Thiosulfat und Thioharnstoff	105
d) Tabletten aus Reagensgemischen	108
Bestimmung von Kupfer	111
Bestimmung von Eisen (III)	114
2. Fester Katalysator und Reagenslösung	117
Bestimmung von Silber	122
Bestimmung von Mangan	124
Bestimmung von Jodid	126
Bestimmung von Thiosulfat	128
C) Charakterisierung von Bodenproben	130
IV Katalytisch -kinetische Bestimmungen in einem Reaktionssystem mit zwei flüssigen, nicht miteinander mischbaren Phasen	134
1. Katalytisch-kinetische Bestimmungen in einem Reaktionssystem mit übereinandergeschichteten Phasen	135
Bestimmung von Cystein	138
Bestimmung von Kupfer	140

2.	Katalytisch-kinetische Bestimmungen in einem Zweiphasen-System mit einem Fallrohr	142
	Bestimmung von Thiosulfat und Thioharnstoff als Katalysatoren der Jod-Azid-Reaktion	147
	Bestimmung von Kupfer als Katalysator des Zerfalls von Wasserstoffperoxid	150
	Bestimmung von Kupfer als Katalysator der Reduktion von Eisen(III) durch Thiosulfat	152
V	Zusammenfassung	155
VI	Literaturverzeichnis	160

I E I N L E I T U N G

=====

Chemische Reaktionen sind wesentlich durch eine Wärmetönung (Reaktionsenthalpie) gekennzeichnet. Das Ausmaß dieser Wärmetönung ist ein Maß für Art und Umfang der Reaktion.

Daher ist es naheliegend, dieses Phänomen in der analytischen Chemie zu nutzen. Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern.

1. GRUNDSÄTZLICHES ZUR TEMPERATUR- MESSUNG IN DER CHEMISCHEN ANALYSE

Temperatur- bzw. Wärmemessungen in der chemischen Analyse setzen eine Temperaturänderung im Meßsystem voraus. Diese Änderung kann durch ein physikalisches Phänomen bedingt sein, zB. meist bei der Differential-Thermo-Analyse (etwa bei der Verfolgung von Phasenumwandlungen) oder auch bei Siede- bzw. Schmelzpunkt-Bestimmungen.

Die Temperaturänderung kann aber auch das Resultat einer chemischen Reaktion sein und der eigentlichen "Thermischen Analyse" dienen.

Jede chemische Reaktion ist mit einem Wärmeumsatz, der Reaktionsenthalpie, verbunden. Die Reaktionsenthalpie ist eine charakteristische Größe einer bestimmten chemischen Reaktion, und sie ist nach physikalisch-chemischen Gesetzen zu berechnen.

Bei der üblichen Formulierung einer Reaktionsgleichung wird die Reaktionsenthalpie ΔH auf die Seite der Produkte geschrieben:



Gleichzeitig mit den thermischen Effekten, die das Resultat einer chemischen Reaktion sind, können auch solche auftreten, die durch andere Effekte bedingt sind.

Denn bei der Konzentrationsänderung der Reaktionspartner im Reaktionssystem können zB. auch Löse- und Dissociationsenthalpien eine Wärmeproduktion bewirken.

Auch Folgereaktionen, wie zB. Protonierungen, können die thermischen Effekte der beobachteten Reaktion überlagern.

Die durch verschiedene Ursachen bedingten thermischen Effekte können bei der Ausführung einer bestimmten chemischen Reaktion einander verstärken oder auch kompensieren.

Es wird bei einer bestimmten chemischen Reaktion kaum gelingen, diese Ursachen der thermischen Effekte genau zu unterscheiden.

Daher sind nahezu alle Methoden der chemischen Analyse, bei denen die Temperaturänderung die Meßgröße ist, auf eine Eichung angewiesen.

Bei der Eichung werden auch einige Störungen des Systems, wie zB. die Störung durch den Wasserwert des Meßsystems, kompensiert.

2. ZUR TECHNIK DER TEMPERATURMESSUNG

Die während einer chemischen Reaktion entstandene Gesamtwärme wird bei einer Reaktion in Lösung über das apparative System (Lösung, Gefäß, Instrumente) verteilt und ändert dessen Temperatur.

Es ist allerdings unvermeidlich, daß Wärme verloren geht. Dafür sind Parameter wie die Isolation und die Oberfläche des apparativen Systems, die Temperaturdifferenz zur Umgebung usw. maßgeblich. Auch zB. das Verdunsten vom Lösungsmittel an der Oberfläche innerhalb des apparativen Systems bedingt oft große Wärmeverluste.

Die für die Temperaturmessung wichtigen adiabatischen Eigenschaften der apparativen Vorrichtung können nicht idealisiert, wohl aber optimiert und konstant (Eichung) gehalten werden.

Zur Messung von Temperaturen in einer Lösung wurden bis vor wenigen Jahren fast nur geeichte Ausdehnungsthermometer verwendet.

Mit speziellen Ausführungen dieser Thermometer waren auch geringe Temperaturänderungen genau zu messen (Beckmann-Thermometer) .

Aber erst seit der Entwicklung der Halbleitertechnik ist mit dem "Thermistor" die Temperaturmessung und auch ihre analytische Anwendung sehr vereinfacht worden.

Thermistoren sind preiswerte elektrische Widerstände, deren Wert sich temperaturabhängig ändert.

Sie sind klein zu dimensionieren, so daß sie mit einer kleinen eigenen Wärmekapazität auf Temperaturänderungen sehr schnell ansprechen.

Diese Temperaturmessung liefert eine elektrische Meßgröße (Messung eines Widerstandswertes mit einer Wheatstoneschen Brücke), die leicht gewandelt und dann analog oder digital registriert werden kann.

3. THERMOMETRISCHE INDIKATION FÜR ANALYTISCHE BESTIMMUNGEN

Um die Fragestellung überschaubar und begrenzt zu halten, sollen hier Temperaturänderungen, deren Ursache ein physikalisches Phänomen ist, und deren analytische Verwendung (wie zB. Schmelz- und Siedepunkt-Bestimmungen), nicht näher diskutiert werden.

Diese Arbeit beschränkt sich, soweit möglich, auf Temperatureffekte, die das Resultat einer chemischen Reaktion sind. Diese Temperatureffekte sind aber natürlich durch physikalische Effekte überlagert.

Wenn die gesamte Temperaturänderung während einer chemischen Reaktion deren Ablauf deutlich charakterisiert, so kann ein solches Reaktionssystem zur Bestimmung von Stoffen verwendet werden, die an dieser Reaktion beteiligt sind, die ihren Ablauf beeinflussen, oder die durch die Reaktion entstehen.

Für die analytische Bestimmung ergeben sich dabei im wesentlichen drei methodische Möglichkeiten:

1. Es kann bei der Maßanalyse das Ende einer chemischen Reaktion (thermometrische Endpunktsindikation) (1,2,3), oder der Beginn des Ablaufes einer katalysierten Reaktion zur Endpunktsindikation (4,5) thermometrisch indiziert werden.

2. Es kann der Gesamt-Wärmeumsatz einer chemischen Reaktion nach deren vollständigem Ablauf (Gleichgewicht) bestimmt werden und daraus die Menge eines der reagierenden Stoffe ermittelt werden.
(Enthalpiometrie (2,6)).
3. Es kann während einer chemischen Reaktion der Umsatz pro Zeiteinheit, also die Geschwindigkeit der Reaktion, thermometrisch verfolgt werden.
Aus der so ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit können dann die sie bestimmenden Parameter, wie Substratkonzentrationen, Katalysatorkonzentration oder andere Reaktionsbedingungen, ermittelt werden.

Bei praktischen chemischen Analysen wird die Anwendung der thermometrischen Indikation meist begrenzt durch einen zu geringen meßbaren thermischen Effekt (zu kleine Reaktionsenthalpie) oder durch zu starke Überlagerung der Meßeffekte durch Störungen.

4. THERMOMETRIE IN DER KATALYTISCH-KINETISCHEN ANALYSE

In der Spuren- und Mikroanalyse ist die Menge der zu bestimmenden Stoffe naturgemäß gering. Sind solche Stoffe aber katalytisch aktiv, so bewirken sie einen hohen Reagenzien-Umsatz , der dann gut zu messen ist.

Katalysatoren beschleunigen den Ablauf einer chemischen Reaktion in definierter Abhängigkeit von ihrer im Reaktionssystem vorliegenden Menge.

Bei katalytisch-kinetischen Analysenmethoden wird das Ausmaß der Beschleunigung gemessen, um daraus die Katalysatorkonzentration zu bestimmen.

Analog lassen sich natürlich auch jene Stoffe bestimmen, die die katalytische Aktivität positiv (Aktivatoren) oder negativ (Inhibitoren) beeinflussen.

Die mathematisch formulierten, physikalisch-chemischen Grundlagen der Reaktionskinetik geben Aufschluß über die Art der funktionalen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration (7,8,11).

Aus der mathematischen Kinetik sind oft die Bedingungen erkennbar, bei denen eine einfache und ungestörte Abhängigkeit der zu bestimmenden Katalysatorkonzentration von der Meßgröße (z.B. möglichst lineare Eichkurven) zu erhalten ist.

Bei der thermometrischen Indikation ist die bei der chemischen Reaktion entstandene Wärme pro Zeiteinheit das Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die gemessene Wärmeproduktion repräsentiert aber nicht ideal die Reaktionsenthalpie, sondern sie ist von - schon erwähnten - Effekten überlagert, die von physikalischen Phänomenen verursacht werden.

Daher sind bei diesen katalytisch-kinetischen Methoden mit thermometrischer Indikation die Eichkurven in der Regel, trotz mathematisch kinetischer Bemühungen, nicht ideal linear zu erhalten.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, zur Herstellung der Eichkurve (wie immer in solchen Fällen), mehr als zwei Eichwerte zu messen.

Die katalytisch-kinetischen Analysenmethoden zeichnen sich meist durch hohe Empfindlichkeit und oft durch hohe Selektivität aus. In letzter Zeit ist dieses Gebiet analytischer Bestimmungsmethoden intensiv bearbeitet worden.

Ein Teil dieser Methoden bedient sich der thermometrischen Indikation, aber auch alle anderen Indikationsmethoden kommen zur Anwendung (4, 7 - 14).

5. ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT

Ziel dieser Arbeit war es, im Anschluß an Arbeiten über katalytisch kinetische Analysenmethoden bzw. über thermometrische Indikation von Reaktionsabläufen im Arbeitskreis Analytische Chemie Freiburg (Prof. Dr. H. Weisz) neue Beispiele für katalytisch kinetische Analysenmethoden mit thermometrischer Indikation zu entwickeln.

Dabei wurden drei methodische Schwerpunkte gesetzt:

1. Zur Verfolgung des Reaktionsablaufes sollte neben der thermometrischen Indikation die gleichzeitige Verwendung jeweils einer zweiten Indikationsmethode herangezogen werden (Doppelindikation).
2. Es sollten Reaktionssysteme für kinetische und katalytisch kinetische Analysenmethoden untersucht werden, bei denen ein Teil der reagierenden Stoffe (Reaktionspartner bzw. Katalysator) in festem Zustand eingesetzt wird.
3. Es sollte geprüft werden, ob sich katalytisch kinetische Analysenmethoden in einem System ausführen lassen, das aus zwei nicht miteinander mischbaren Lösungen besteht.

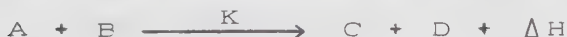
Diese Analysenmethoden werden dabei im wesentlichen anhand von Beispielen aus der Analyse anorganischer Stoffe entwickelt.

Die beschriebenen Einzelbestimmungen dienen wesentlich der Erprobung und Charakterisierung der neu entwickelten Analysenmethoden. Weiterführende Untersuchungen im Sinne einer praktischen Anwendung der neuen Bestimmungsmethoden für eine vorgegebene praktisch-technische Aufgabenstellung werden in zwei Fällen angedeutet, gehen aber sonst über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und sind auch nicht beabsichtigt (vgl. Seite 95 und 130).

II D O P P E L I N D I K A T I O N

Allgemeiner Teil

Der Ablauf einer katalysierten chemischen Reaktion,



der "Indikatorreaktion"(4,15) kann durch Beobachten oder Registrieren der Konzentrationsänderung eines Reaktionspartners (A oder B) , eines Reaktionsproduktes (C oder D) oder eines damit verbundenen physikalischen Effektes (ΔH) verfolgt werden.

Geschieht dies nicht visuell (16) , so liefert die zu diesem Zweck angewendete instrumentelle Meßmethode (zB. Photometrie, Biamperometrie, Potentiometrie, Thermometrie, Konduktometrie etc.) die nötige Information über den Ablauf der Indikatorreaktion.

Die von den Instrumenten erfaßten elektrischen Meßgrößen werden nach einer geeigneten Meßwertwandlung registriert. Dazu wird ein Zeigerausschlag beobachtet, oder der Meßwert wird mit einem y - t - Schreiber aufgezeichnet. Auch eine digitale Registrierung ist möglich.

In dieser Arbeit wurde meist die zur Entwicklung neuer Methoden gut geeignete Schreiberaufzeichnung der Meßwerte gewählt.

Die so erhaltenen Schreiberdiagramme charakterisieren durch ihre Form den gesamten Reaktionsverlauf, woraus unter Berücksichtigung der Reaktionszeit dann die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden kann.

Die Art der Auswertung muß einen für die Reaktionsgeschwindigkeit (und damit für die Katalysatorkonzentration) möglichst repräsentativen Meßwert ergeben.

Es werden dazu vor allem lineare Steigungsbereiche der Schreiberdiagramme, oder die Steigung von Tangenten in ausgewählten Punkten, oder Lage und Wert von Maxima oder Minima, oder die Größe definiert begrenzter Flächen graphisch ausgewertet.

Besonders hingewiesen sei auf eine auch in dieser Arbeit oft angewendete Art der Auswertung:

Es wird dazu entweder nach einer bestimmten, immer gleichen Reaktionszeit die Änderung des Meßwertes gemessen ("fixed time methode") oder es wird die Zeit gemessen, die verstreicht, bis eine bestimmte, immer gleiche Änderung des Meßwertes erreicht ist ("fixed concentration methode").

Bei der Thermometrie entspricht die Temperatur (Wärmeproduktion !) formell der "Konzentration".

Diese beiden Arten der Auswertung stellen eine Messung der bis zum Meßpunkt linearen (oder linear gedachten) Meßkurve dar (Tangens des Steigungswinkels) (17).

Die mit bekannten Katalysatorkonzentrationen gewonnenen Meßwerte werden graphisch aufgezeichnet und liefern die Eichkurve, mit der dann durch Extrapolation die Bestimmung unbekannter Proben möglich ist.

Die Schreiberdiagramme geben aber auch Informationen, die zur Optimierung der Reaktionsparameter nötig sind. Bei einer günstigen Kombination der Reaktionsparameter (zB. Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner, Mediumeffekte, Temperatur) ist oft eine einfache Kinetik (lineare Eichkurve), hohe Empfindlichkeit und geringe Störanfälligkeit des Verfahrens zu erreichen.

Wird ein Reaktionsablauf gleichzeitig mit zwei voneinander unabhängigen Meßsystemen (zB. mit der Thermometrie und Biamperometrie) verfolgt, so erhält man doppelt so viel Informationen oder auch mehr, falls die Kombination der Meßwerte zusätzliche Möglichkeiten der Auswertung gestattet.

Die gleichzeitige Erfassung zweier voneinander unabhängiger Meßwerte im selben Reaktionssystem (bzw. Reaktionsansatz) zur Verfolgung einer im System ablaufenden Reaktion, sei im Folgenden DOPPELINDIKATION genannt.

Die zweifache Registrierung desselben Meßwertes nach verschiedener elektrischer Meßwertwandlung , zB. die gleichzeitige lineare und differentielle Registrierung eines Meßwertes, bedeutet in diesem Sinne keine Doppelindikation.

Bei der Doppelindikation ergeben sich auch Informationen über die Funktion der Meßmethoden selbst: wird nämlich ein Fehler durch eine der Indikationsmethoden verursacht, so kann er durch die andere entdeckt und korrigiert werden.

Dadurch erhöht sich die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen.

Die Optimierung der Reaktionsparameter wird durch die Doppelindikation ebenfalls einfacher, wenn die beiden Indikationsmethoden auf die Variation eines Reaktionsparameters - wie es häufig der Fall ist - verschieden stark ansprechen.

Für die Anwendung der Doppelindikation sollten möglichst die drei folgenden Bedingungen erfüllt sein:

1. Die beiden Indikationsmethoden bedienen sich unterschiedlicher physikalischer Phänomene, zB. der Messung eines thermischen und eines optischen Effektes.
2. Es werden bei der Verfolgung des Reaktionsablaufes die Konzentrationsänderung unterschiedlicher Substanzen (zB. Reaktionspartner oder -produkte) gemessen.

3. Beide Indikationsmethoden liefern zwei nicht identisch geformte Messkurven.
Die Abb. 1 zeigt den günstigen Fall, bei dem die zeitliche Konzentrationsänderung der indizierten Stoffe im Reaktionssystem durch die Kurve I besonders gut zu Beginn und durch die Kurve II gut gegen Ende der Reaktion charakterisiert wird.

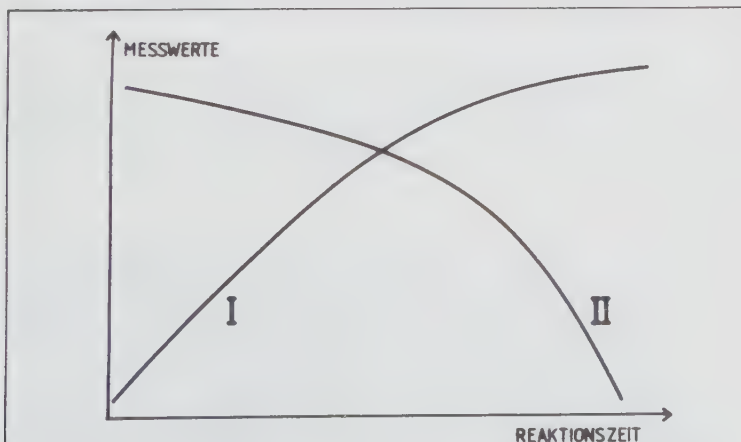


Abb. 1 Änderung der Meßwerte mit der Reaktionszeit

Die Kurven I und II charakterisieren den Ablauf der selben Reaktion zu verschiedenen Zeiten verschieden gut.

Prinzipiell ist es natürlich möglich, mehr als zwei Indikationsmethoden simultan zu verwenden. Jedoch ist zu erwarten, daß die Aussagekraft der zusätzlichen Information weniger anwächst als der nötige apparative Aufwand.

Die Doppelindikation liefert zwei einzelne Meßwerte, die simultan mit einem Zwei-Kanal-Schreiber in einem Diagramm gegen die Reaktionszeit (Papiervorschub) registriert werden können.

Die Auswertung der beiden Schreiberkurven kann getrennt, jede für sich, erfolgen. Dabei können aus charakteristischen Bereichen der Meßkurven die Meßwerte ermittelt werden. Dies entspricht einer zweifachen Einzel-Auswertung, wie sie bereits beschrieben wurde (Seite 7 und 8).

Zusätzlich dazu ist auch eine kombinierte Auswertung der beiden Schreiberkurven möglich. Meßgröße ist dann zB. die Zeit vom Start der Reaktion bis zum Schnittpunkt der zwei Schreiberkurven oder die von beiden Kurven eingeschlossene Fläche oder die Differenz der beiden Kurven.

Ist die Kombination der beiden Meßwerte auf elektrischem Wege möglich, so kann der sich daraus ergebende Meßwert auch einkanalig registriert bzw. verarbeitet werden. (vgl. dazu ein Beispiel Seite 27).

Ein durch Kombination beider Indikationsmethoden entstandener Meßwert erweist sich als besonders empfindlich gegen alle Änderungen im Reaktionssystem. Er ist daher wohl als Stellgröße für Stat-Methoden (4,21) gut geeignet.

Die gleichzeitige Anwendung zweier Indikationsmethoden (Photometrie und Amperometrie) zur Endpunktserkennung in der Maßanalyse wurde kürzlich beschrieben (18). Auch zur Prüfung von Farbindikatoren in der Neutralisationsmaßanalyse wurde eine gleichzeitige potentiometrische und photometrische Indikation angewendet (19). In der kinetischen Analyse wurde eine vergleichende - aber nicht gleichzeitige - thermometrische und photometrische Indikation des gleichen Reaktionssystems beschrieben (20).

In dieser Arbeit soll nun die Methode der Doppelindikation zur Verfolgung des Reaktionsablaufes bei der Bestimmung katalytisch aktiver Substanzen diskutiert werden.

Zur Doppelindikation sind grundsätzlich Kombinationen von allen physikalisch-chemischen Indikationsmethoden miteinander realisierbar.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Beispiele wurde im wesentlichen im "geschlossenen System" (4) gemessen, d.h. daß nach dem Start der Reaktion nichts von außen am Reaktionsansatz geändert wird (kein Reaktant wird zugeführt, kein Produkt wird abgeführt). Diese wohl einfachste Ausführung einer kinetischen Analyse ist besonders geeignet, um optimale Reaktionsparameter zu finden.

Die Änderung dieser Methode auf andere Ausführungsarten, wie zB. Durchflußmethoden oder Stat-Methoden, also auf "offene Systeme" , bei denen ein Eingriff auf das Reaktionssystem von außen während der laufenden Reaktion erfolgt, ist möglich.

Als eine der beiden jeweils simultan angewendeten Indikationsmethoden wurde hier stets die Thermometrie verwendet. Als zweite Indikationsmethode fand die Biamperometrie bzw. die Photometrie Anwendung.

Die Thermometrie ist instrumentell besonders einfach zu handhaben , der Meßfühler ist klein zu dimensionieren, die Messung erfolgt nahezu trägheitsfrei.

Die Anwendung der Thermometrie zur Indikation chemischer Reaktionen ist im Bereich der Maßanalyse (thermometrische Endpunktsindikation und Enthalpiemetrie) (1 - 3,5,6) erprobt.

Die Thermometrie setzt adiabatisches Arbeiten voraus. Andere Indikationsmethoden erfordern dagegen ein isotherm gehaltenes Reaktionssystem.

Die während der Reaktion auftretenden Temperaturänderungen sind allerdings nur gering (höchstens 3°C). Der Fehler, der durch diese Temperaturänderung bei derjenigen Indikationsmethode entsteht, die das isotherme Arbeiten erfordert hätte, geht in die Eichung des Verfahrens ein, wenn die Reaktion bei jeweils gleichen Anfangstemperaturen gestartet wird.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der Doppelindikation bei katalytisch kinetischen Bestimmungen an folgenden vier Beispielen beschrieben:

1. Bestimmung von Eisen (III)

Der Eisen (III)-Triäthylentetramin-Komplex katalysiert den Zerfall von Wasserstoffperoxid. Die Indikation erfolgt simultan thermometrisch und biamperometrisch.

2. Bestimmung von Cyanid

Cyanid verzögert die Katalyse des Zerfalls von Wasserstoffperoxid durch den Kupfertetrammin-Komplex in ammonalkalischer Lösung. Die Indikation erfolgt simultan thermometrisch und biamperometrisch.

3. Bestimmung von Molybdän

Molybdän katalysiert die Oxidation von Jodid durch Bromat. Die Indikation erfolgt simultan thermometrisch und photometrisch unter Benutzung des Landolt-Systems Jodid/Bromat/Ascorbinsäure.

4. Bestimmung von Sulfid, Thiosulfat, Thioharnstoff und Cystein

Schwefel in der Oxidationsstufe (oder formellen Teilladung) -2 katalysiert die Reaktion von Jod mit Azid. Die Reaktion wird in Glycerin ausgeführt und simultan thermometrisch und photometrisch (Turbidimetrie) indiziert.

Praktischer Teil

=====

1. DIE BESTIMMUNG VON EISEN (III)

Der exotherme Zerfall von Wasserstoffperoxid wird von dem Eisen (III)-Triäthylentatramin (TETA)-Komplex katalysiert (22,23).



Die Konzentrationsänderung von Wasserstoffperoxid kann auf Grund seiner depolarisierenden Eigenschaften biamperometrisch gemessen werden. Außerdem wird die bei dem Zerfall des Wasserstoffperoxids gleichsam als physikalisches Reaktionsprodukt auftretende Wärmemenge ΔH thermometrisch verfolgt. Beide Meßwerte werden gleichzeitig mit einem Zweikanalschreiber gegen die Reaktionszeit registriert.

Messanordnung

=====

Eine Ansicht des Meßplatzes zeigt Abb. 2 :

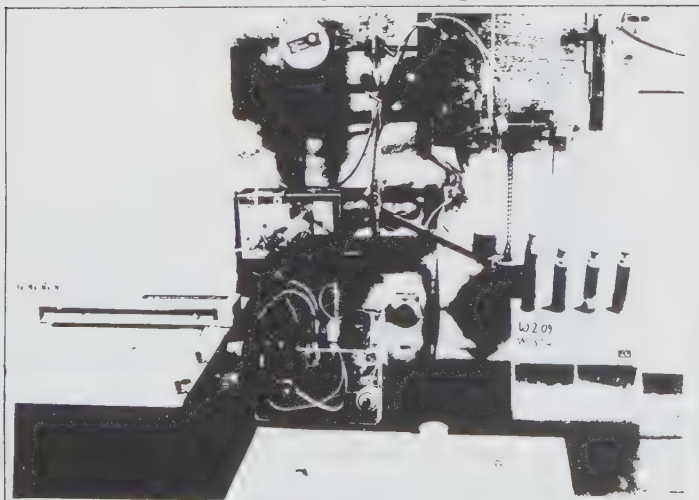
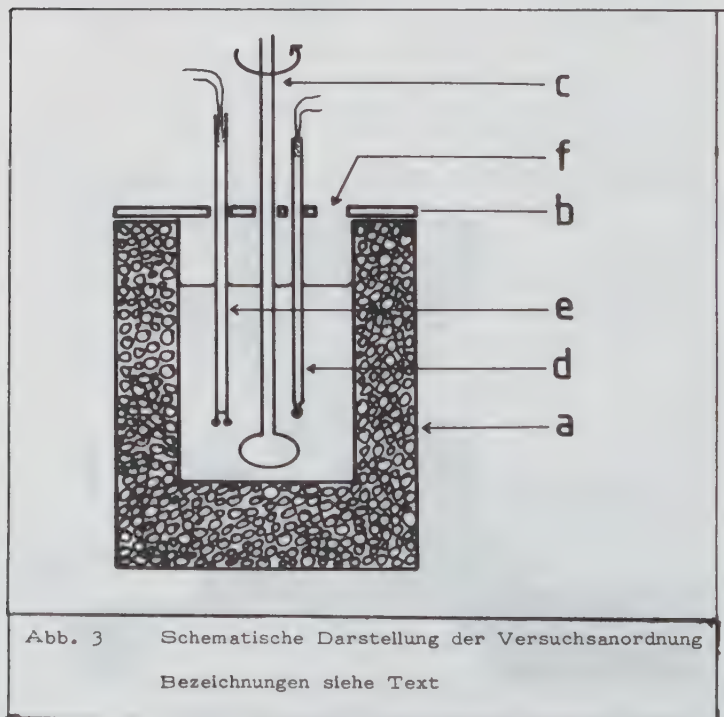


Abb. 2 Ansicht der Versuchsanordnung

Als Reaktionsgefäß (vgl. Abb. 3) dienten zwei ineinandergestellte PVC-Becher (25 ml und 10 ml) (a), der Zwischenraum war mit Styropor ausgefüllt und an der Oberseite mit Hartwachs wasserdicht vergossen.

Diese sehr preiswerten Isoliergefäße erwiesen sich im Vergleich als ebensogut wie innenverspiegelte Dewargefäße aus Glas. Zehn hergestellte Reaktionsgefäße zeigten untereinander keine Unterschiede im Wasserwert.

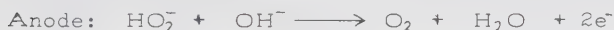
Das Reaktionsgefäß war mit einer einfachen, geeignet durchbohrten PCV - Scheibe abgedeckt (b). Durch drei Bohrungen waren ein motorgetriebener Rührstab (c), ein Glasrohr als Träger des Thermistors (d) und eine Mikro-Doppel-Platin-Elektrode (e) geführt. Die vierte Bohrung (f) diente zum Einpipettieren der Startlösung.



Biamperometrische Indikation

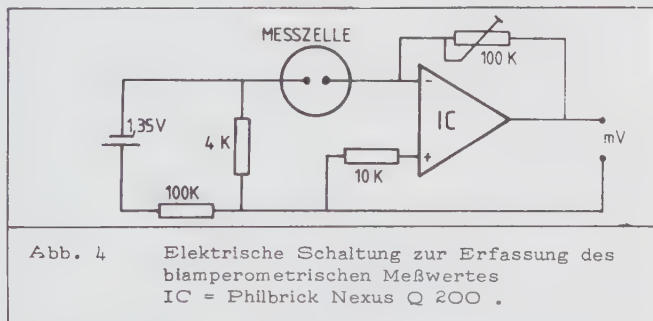
An eine Mikro-Doppel-Platin-Elektrode (Ingold Pt-880-M5) wurde eine Spannung von 50 mV angelegt (vgl. Abb. 4). Bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid findet eine Depolarisation beider Elektroden statt. (24).

Wasserstoffperoxid stellt selbst das dazu nötige reversible Redoxpaar dar. Die Elektrodenvorgänge sind:



Die Depolarisation verursacht einen Stromfluß, dessen Wert unter definierten Bedingungen proportional zur Konzentration des Depolarisators (Wasserstoffperoxid) ist.

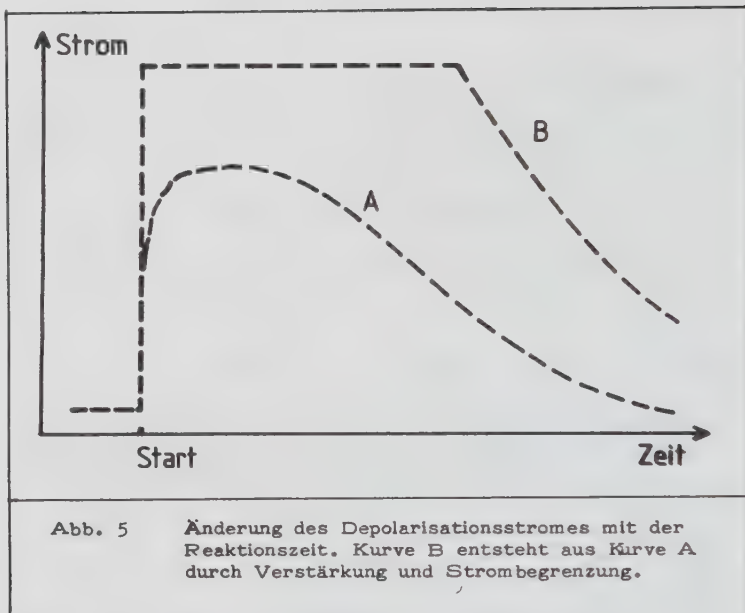
Der Depolarisationsstrom wird mit einer integrierten Schaltung (Abb. 4) verstärkt und mit einem Kanal des Zweikanal-Kompensationsschreibers (Metrawatt RE 571) registriert.



Die Schreiberkurve A in Abb. 5 (Seite 16) zeigt einen typischen vollständigen Verlauf eines biamperometrisch registrierten Meßwertes während des Ablaufes der katalysierten Reaktion.

Durch eine geeignete Strombegrenzung (Widerstand des Verstärkers) wird der obere Teil dieser Kurve abgeschnitten.

Wird die verbleibende Kurve dann elektrisch verstärkt, so ergibt sich die in der Abb. 5 gezeigte Schreiberkurve B .



Dem Wert der Strombegrenzung entspricht chemisch eine definierte Konzentration an Wasserstoffperoxid. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit (und damit auch für die Katalysatorkonzentration) dient die Zeit (in sec) , die seit dem Start der Reaktion verstreicht, bis der Depolarisationsstrom den den vorgegebenen Maximalwert - durch Abfall der Wasserstoffperoxid-Konzentration - unterschreitet.

Dieser Zeit entspricht dann die Länge des horizontalen Teiles der Kurve B in Abb. 5 .

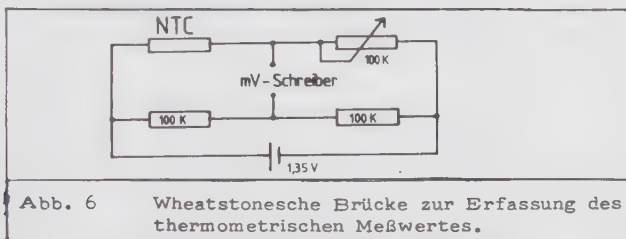
Diese Art der Auswertung entspricht der "fixed concentration methode " (vgl. Seite 8) .

Thermometrische Indikation

Mit zunehmenden Ablauf der exothermen Reaktion erhöht sich durch die frei werdende Reaktionswärme (ΔH) die Temperatur der Reaktionslösung. Das Ausmaß der Temperaturerhöhung ist ein Maß für den Grad des Reaktionsumsatzes.

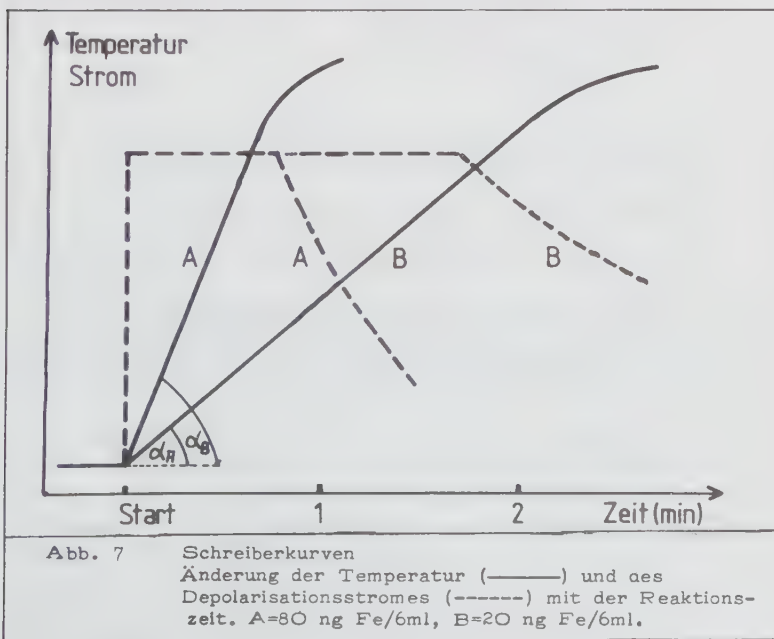
Gemessen wird die Temperatur in der Reaktionslösung mit einem Thermistor (ITT/SEL, F 15 D), der seinen elektrischen Widerstand temperaturabhängig ändert.

Die Widerstandsänderung wird durch die Verstimmung einer Wheatstoneschen Brücke (vgl. Abb. 6) in eine Spannungsänderung umgewandelt. Diese wird dann mit dem anderen Kanal des Kompensationsschreibers gegen die Reaktionszeit registriert.



Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit dient hier in diesem Beispiel der Tangens des Anstiegswinkels α der registrierten Meßkurve.

Abb. 7 zeigt die Schreiberkurven für zwei verschiedene Probenwerte.



Der Steigungswinkel α ist nur im linearen Anstiegsbereich der Schreiberkurve eine geeignete Meßgröße.

In der Abb. 7 ist deutlich zu erkennen, daß die thermometrische Indikation den Meßwert bereits zu Beginn der Reaktion liefert (Steigung innerhalb der ersten 10 sec). Die biamprometrische Indikation liefert den Meßwert dagegen erst gegen Ende der Reaktion. Beide Informationen charakterisieren bei dieser Doppelindikation den Reaktionsablauf also zu verschiedenen Zeiten verschieden gut.

Es könnte auch der Schnittpunkt beider Schreiberkurven ausgewertet werden. Bei der hier gewählten elektrischen Verstärkung beider Meßwerte schneiden sich die Meßkurven im Ende (oder in dessen unmittelbarer Nähe) des horizontalen Teils der biamprometrisch registrierten Kurve. Die Zeit bis zum Erreichen des Schnittpunktes ist dann also identisch mit der Zeit, die bis zum Ende des horizontalen Teils der biamprometrisch gemessenen Kurve verstreicht.

Die von den beiden Meßkurven eingeschlossene Fläche könnte gleichfalls als Meßwert dienen, sie wurde hier jedoch nicht ausgewertet.

Ausführung der Bestimmung von Eisen (III)

=====

Für eine Bestimmung von Eisen (III) im Bereich von 10 - 100 ng Fe in dem zur Messung verwendeten Volumen von 6 ml, erwies sich der folgende Ansatz als optimal:

In das Reaktionsgefäß werden einpipettiert:

1 ml einer 4 %igen wässrigen Triäthylentetramin-Lösung,
2 ml der Eisen-Probelösung (die 10 -100 ng Fe enthält),
als FeCl_3 in N/100 HCl und dann 2,5 ml 1 N Ammoniak.

Die Reaktion wird gestartet mit 0,5 ml einer Wasserstoffperoxidlösung (20 mg H_2O_2 / ml) mit Hilfe einer Eppendorf-Schnellpipette.

Nach jeder Messung wurde die Apparatur mit 2 N HCl und dest. Wasser gründlich gereinigt, da sich sonst durch oberflächlich haftendes Eisen nach einigen Messungen ein Blindwert ergibt, der höher liegt, als der höchste Meßwert für Eisen (100 ng) (Memory-Effekt !).

Die beiden Indikationsmethoden sprechen unterschiedlich stark auf eine Veränderung der Ammoniak-Konzentration an. Wird bei einer festen Eisen-Konzentration die Ammoniak-Konzentration geändert, so wird der thermometrische Meßwert (Abb. 8 Kurve A) kaum, der biamperometrische dagegen stark beeinflusst (Abb. 8 Kurve B).

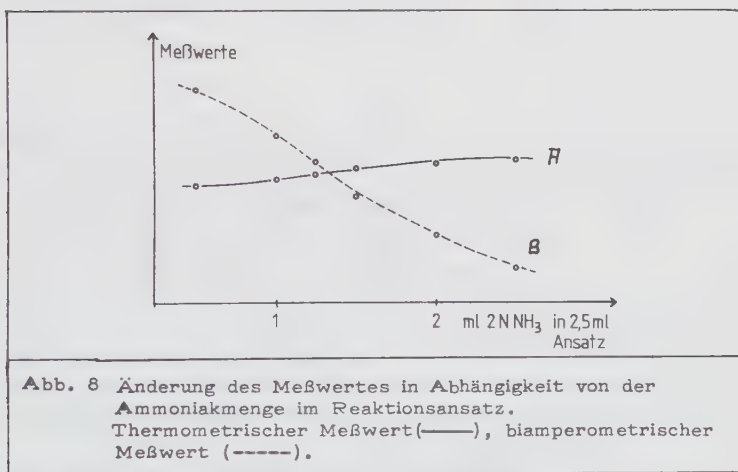


Abb. 8 Änderung des Meßwertes in Abhängigkeit von der Ammoniakmenge im Reaktionsansatz. Thermometrischer Meßwert(—), biamperometrischer Meßwert (-----).

Ergebnisse

Zur Aufstellung der Eichkurven(Abb. 9) wurden Messungen mit 10 bekannten Eisen (III) - Konzentrationen ausgeführt. Jede einzelne Probe wurde dabei dreimal gemessen, die Mittelwerte der Einzelmessungen wurden als Eichwerte verwendet.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Proben zeigt die Tabelle 1 . Ausgewertet wurde sowohl der biamperometrische, als auch der thermometrische Meßwert für sich allein.

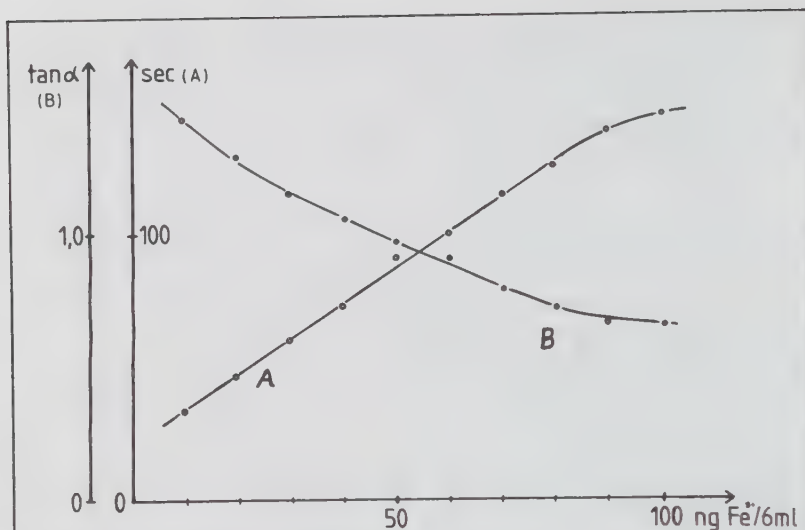


Abb.9 Eichkurven zur Bestimmung von Eisen (III).

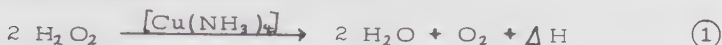
A = thermometrische Indikation ($\text{tg } \alpha$)

B = blamperometrische Indikation (sec)

Tabelle 1		Bestimmung von Eisen(III)									
		Alle Werte in ng Fe(III)/ 6 ml									
gegeben		10,0	15,0	25,0	35,0	50,0	65,0	75,0	80,0	90,0	100,0
gefunden											
thermometrisch		9,0	14,5	27,5	33,0	53,0	65,5	80,5	75,5	91,1	100,0
gefunden											
blamperometrisch		8,5	19,5	25,0	36,5	43,5	67,5	76,5	86,0	95,0	110,0

2. DIE BESTIMMUNG VON CYANID

Kupfer katalysiert als Tetramminkomplex den Zerfall von Wasserstoffperoxid (25 - 29).



Wenn aber im Reaktionssystem Cyanid anwesend ist, wird die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid zunächst verhindert.

Cyanid reagiert jedoch selbst mit Wasserstoffperoxid, es verschwindet dabei aus dem Reaktionssystem. Diese Oxidationsreaktion wird in diesem Reaktionssystem gleichfalls von Kupfer katalysiert.



Erst nachdem alles Cyanid oxidiert ist (kein wesentlicher thermischer Effekt), tritt der stark exotherme, durch Kupfer katalysierte Zerfall von Wasserstoffperoxid ein. Beide Reaktionen laufen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander ab, Cyanid blockiert also den Ablauf der Reaktion ① .

Die Abbaupzeit des Cyanid (Oxidation zu Cyanat) ist ein Maß für die Cyanidkonzentration, bei konstanter Kupferkonzentration.

Die Indikation für das Ende der Cyanid-Oxidation ist der Beginn der Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxid.

Die für die kinetische Cyanidbestimmung verwendete, durch Kupfer katalysierte Reaktion mit Wasserstoffperoxid zu Cyanat ist ein Beispiel einer katalytisch kinetischen Substratbestimmung.

Substratbestimmungen sind natürlich generell mit den katalytisch kinetischen Analysenmethoden möglich, jedoch wird in den meisten Fällen der in geringeren Konzentrationen vorliegende Katalysator bestimmt.

In dem hier beschriebenen Reaktionssystem wurde bereits eine Cyanidbestimmung mit alleiniger thermometrischer Indikation ausgeführt (30).

Dieselbe Cyanidbestimmung wird nun hier die Methode der Doppelindikation mit zusätzlicher gleichzeitiger biamperometrischer Indikation beschrieben.

Messanordnung

=====

Die Apparatur sowie die Technik der Meßwerterfassung und -registrierung ist identisch mit derjenigen, die für die eben beschriebene Bestimmung von Eisen(III) verwendet wurde (vgl. Seite 13 ff).

Zur thermometrischen Indikation

Nur der stark exotherme Zerfall von Wasserstoffperoxid liefert, im Gegensatz zur Oxidation des Cyanid, einen meßbaren thermischen Effekt.

Der Temperaturverlauf während der Messung zeigt daher einen plötzlichen Anstieg mit dem Beginn der Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids (vgl. Abb. 10, Kurve A).

Zur biamperometrischen Indikation

Die biamperometrische Indikation in diesem Reaktionssystem bedient sich eines zunächst überraschenden Effektes:

Cyanid verhindert, wenn es im gleichen Ansatz zusätzlich zu Wasserstoffperoxid vorliegt, die Depolarisation der Doppel-Platin-Elektroden. Ohne Cyanid würde der Depolarisator Wasserstoffperoxid das an die Elektroden angelegte Potential zusammenbrechen lassen, die Spannung würde dadurch abfallen und ein Strom wäre zu messen.

Mit Cyanid tritt dagegen nur ein geringer Depolarisationsstrom auf (vgl. Abb. 10, Kurve B).

Dieser experimentelle Befund könnte so erklärt werden, daß das Cyanid durch eine Oberflächenbelegung der Platinelektroden (Passivierung) die Wirkung des Depolarisators Wasserstoffperoxid verhindert.

Wenn nun alles Cyanid oxidiert ist, wird die Depolarisation der Elektroden durch Wasserstoffperoxid nicht mehr gestört und der Depolarisationsstrom steigt auf einen Wert an, der durch den Innenwiderstand des Stromverstärkers (Abb. 4) bestimmt wird (vgl. Abb 10).

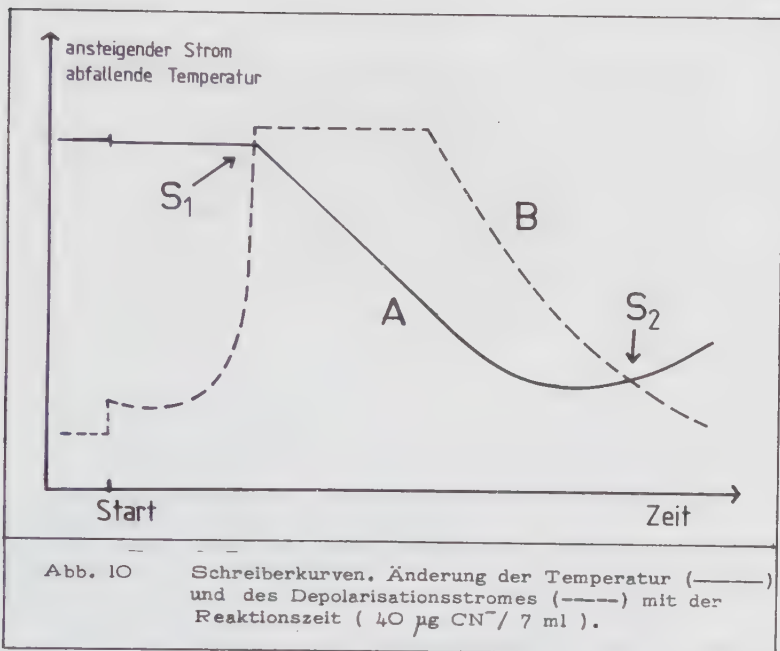


Abb. 10 Schreiberkurven. Änderung der Temperatur (—) und des Depolarisationsstromes (---) mit der Reaktionszeit ($40 \mu\text{g CN}^- / 7 \text{ ml}$).

Logischerweise gleichzeitig mit dem Anstieg des Depolarisationsstromes bewirkt das Verschwinden von Cyanid auch den Beginn der exothermen Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids, die durch das nun nicht mehr inhibierte Kupfer katalysiert wird. Der Anstieg der thermometrisch registrierten Meßkurve geschieht also gleichzeitig mit dem Erreichen des maximalen Depolarisationsstromes. (vgl Abb. 10 , Kurve A , S_1).

Im weiteren Verlauf der Reaktion wird das Wasserstoffperoxid katalytisch zersetzt, seine Konzentration nimmt ab. Damit bricht am Ende des Zerfalls auch der Depolarisationsstrom wieder zusammen (Abb. 10, Kurve B).

Die Oxidationsprodukte des Cyanid (Cyanat) beeinflussen, wie das Experiment zeigt, die biamperometrische Indikation nicht.

Die Reaktion könnte üblicherweise so ausgeführt werden, daß zu einem Ansatz mit der Cyanid-Probe und einer definierten Katalysatorkonzentration (Kupfer) in ammonalkalischer Lösung Wasserstoffperoxid gegeben würde (geschlossenes System) (4).

Bei dieser Bestimmung von Cyanid wurde jedoch nicht so verfahren, sondern die Katalysatorkonzentration im Reaktionsansatz wurde, ausgehend von 0 bei Start der Reaktion, kontinuierlich um $15 \mu\text{g Cu/min}$ erhöht (offenes System) (4).

Dadurch ergeben sich zwei wichtige Vorteile :

1. Wenn bei einer geringen zu bestimmenden Menge an Cyanid im Reaktionsansatz auch nur wenig Katalysator anwesend ist, ergibt sich eine genügend lange Reaktionszeit ($> 20 \text{ sec}$). Andererseits ist bei einer hohen Cyanidmenge eine ebenfalls hohe Katalysatorkonzentration nötig, damit die Reaktionszeit genügend kurz wird ($< 4 \text{ min}$).

Durch den Zulauf des Katalysators (kontinuierliche Erhöhung der Katalysatorkonzentration) sind die Bedingungen für beide Fälle gegeben.

Prinzipiell gilt dieser Vorteil bei allen katalytisch kinetischen Substratbestimmungen.

2. Wird die Katalysatormenge zu Beginn der Reaktion einmalig vorgegeben (geschlossenes System) und über die Reaktionszeit konstant gehalten, so ergibt sich für die Eichkurve (Verzögerungszeit des Zerfalls von Wasserstoffperoxid gegen die Cyanid-Konzentration aufgetragen) eine logarithmische Abhängigkeit.

Bei dem Zulauf des Katalysators erhält man dagegen für die Eichkurve eine günstigere lineare Abhängigkeit.

Auswertung

=====

Für die gleichzeitige thermometrische und biamperometrische Indikation des Reaktionsablaufes mit Hilfe des Zweikanal-Schreibers ergaben sich folgende Möglichkeiten zur Auswertung des Schreiberdiagramms:

1. Die Verzögerungszeit des Zerfalls von Wasserstoffperoxid durch den Cyanidabbau ist graphisch meßbar (vgl. Abb. 10) durch die Zeitdauer vom Start der Reaktion bis zum Anstieg der Temperatur.
Dieser Zeit entspricht die Länge des horizontalen Teils der thermometrisch indizierten Kurve bis S1 (Abb.10). Für die biamperometrisch indizierte Kurve wird dieselbe Verzögerungszeit dargestellt durch den (Zeit-)Abstand zwischen Start der Reaktion und dem ersten Erreichen des maximalen Depolarisationsstromes.
Die beiden Meßkurven sind hier so registriert worden, daß sie sich nach dieser Verzögerungszeit das erste Mal schneiden (S 1).
2. Der horizontale Teil der biamperometrisch registrierten Kurve ist gleichfalls als Meßgröße geeignet:
Je höher nämlich die Cyanidkonzentration ist, desto später beginnt die Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids, aber desto schneller läuft sie ab (höhere Kupferkonzentration, da seit Beginn der Messung Kupfer-Zulauf).
Der horizontale Kurventeil ist also um so kürzer, je höher die Cyanidkonzentration ist.
3. Als weitere Meßgröße ist die Zeitdauer vom Start der Reaktion bis zum zweiten Schnittpunkt (S 2) beider Schreiberkurven geeignet.

Ausführung der Bestimmung von Cyanid

=====

Für eine Bestimmung von Cyanid im Bereich von 2 - 60 $\mu\text{g CN}^-$ erwies sich der folgende Ansatz als optimal:

Im Reaktionsgefäß werden 4 ml 0,6 N Ammoniaklösung, 1,5 ml der Cyanid- Probelösung und 1 ml dest. Wasser gegeben.

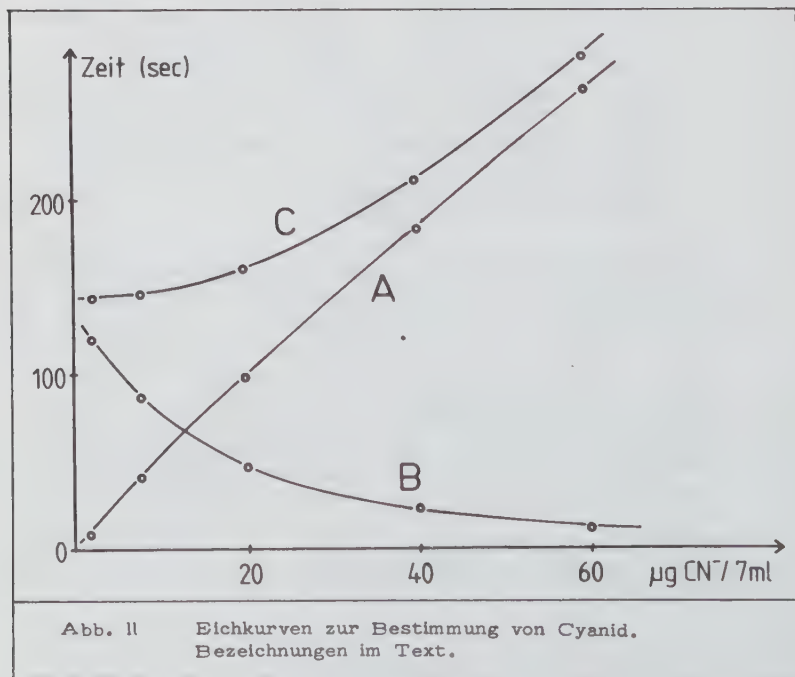
Zum Start der Reaktion werden 0,2 ml einer Wasserstoffperoxidlösung (20 mg H_2O_2 /ml) mit einer Schnellpipette zum Reaktionsansatz gegeben. Gleichzeitig damit wird der Zulauf einer Kupferlösung (100 μg Cu/ml) (Infusionsgerät, Braun Melsungen) mit 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ gestartet.

Beträgt die Reaktionszeit 4 min (längster Fall), so laufen insgesamt 600 μl also 60 μg Kupfer in das Reaktionsgefäß, das Gesamtvolumen erhöht sich dabei von 6,7 auf 7,3 ml.

Ergebnisse

Mit Cyanid-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 2 - 60 μg CN^- / 7 ml (Durchschnittliche Lösungsmenge) wurden die in der Abb. 11 gezeigten Eichkurven nach den drei beschriebenen Auswertungen erhalten.

Die Eichkurve A hat als Meßgröße die Verzögerungszeit des Zerfalls von Wasserstoffperoxid. Für die Kurve B ist der horizontale Teil der biamprometrischen Meßkurve und für die Eichkurve C ist die Zeit bis zum Schnittpunkt S 2 ausgewertet worden.



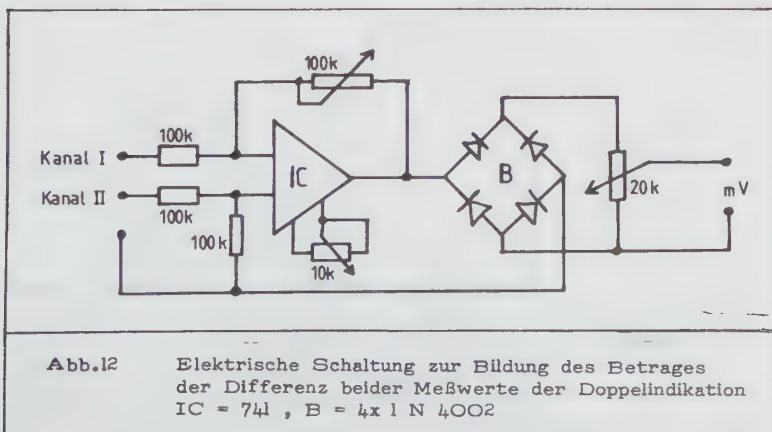
Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Cyanidproben unter Verwendung der Eichkurven (Abb.11) zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2 Bestimmung von Cyanid	
Alle Werte in $\mu\text{g CN}^- / 7 \text{ ml (6,7-7,9 ml)}$	
gegeben	2,0 5,3 8,6 14,0 20,4 30,4 42,0 48,0 56,0 60,0
gefunden aus Eichkurve A	2,0 5,6 8,7 14,5 19,5 21,2 41,0 48,0 59,5 61,8
gefunden aus Eichkurve B	1,8 5,0 9,0 14,3 21,9 29,6 44,1 52,5 58,1 60,5
gefunden aus Eichkurve C	2,1 5,1 8,8 14,6 21,1 32,0 43,8 50,2 56,3 61,2

Kombinierte Meßwertregistrierung

Der Verlauf der beiden Meßkurven lässt folgende kombinierte Registrierung und Auswertung zu:

Mit der elektrischen Differenz-Schaltung (Abb. 12) wird der Betrag der Differenz beider Meßwerte gebildet.



Der resultierende einzelne Meßwert kann nun mit einem Einkanalschreiber registriert werden. Abb.13 zeigt den Verlauf des kombinierten Meßwertes im Vergleich zur Zweikanal-Registrierung beider ursprünglicher Meßwerte. Die Kurven-Schnittpunkte S 1 und S 2 werden zu Minima M 1 und M 2. Es wurde auch versucht, die Höhe des mittleren Maximums der Kurve (Max) als Meßgröße zu verwenden. Wegen der hohen Streuung dieses Wertes war sie ungeeignet.

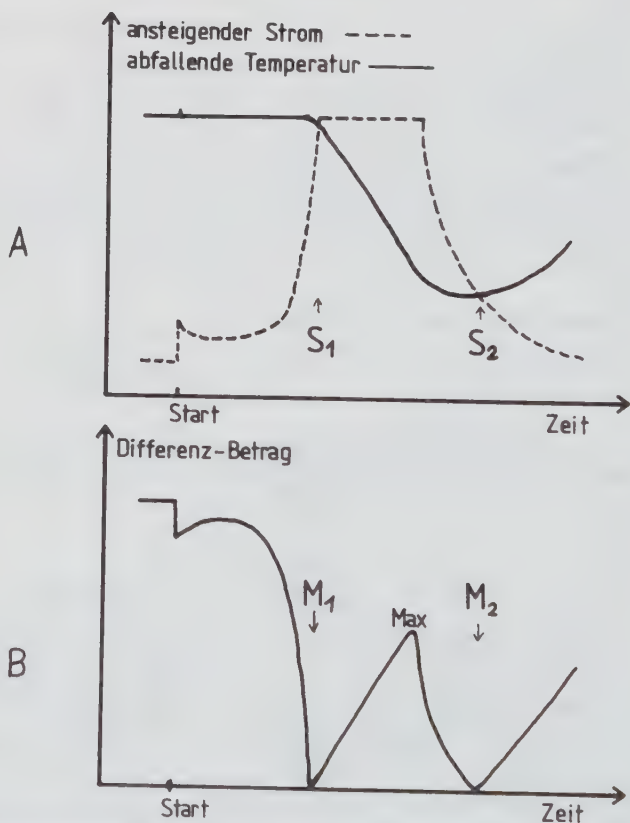


Abb. 13 Vergleich von Schreiberkurven für verschiedene Arten der Meßregistrierung. B zeigt die Kombination (Betrag der Differenz) aus zwei einzeln registrierten Meßkurven (A).

Weitere Untersuchungen zur Bestimmung von Cyanid

Es schien für eine praktische Bestimmung von Cyanid (zB. Abwasseruntersuchung) interessant festzustellen, ob und inwieweit Metalle, welche Cyanidkomplexe zu bilden vermögen, stören.

Cadmium wurde als Modell gewählt, da es die Zersetzungsreaktion von Wasserstoffperoxid kaum katalysiert (wie etwa Silber). Andererseits bleibt Cadmium als Amminkomplex in Lösung.

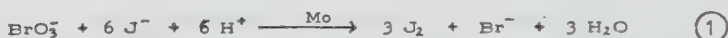
Es zeigt sich, daß mit einer steigenden Menge an Cadmium im Reaktionsansatz (bei sonst gleichen Parametern) die Oxidation von Cyanid schneller abgeschlossen ist. Für eine genauere Untersuchung dieser Effekte oder auch für eine Bestimmung von Cadmium waren die einzelnen Meßwerte zu schlecht reproduzierbar.

Für die Cyanidbestimmung wirkt Cadmium im Reaktionsansatz störend, wenn es in mehr als 20 - fachem Überschuß vorliegt.

3. DIE BESTIMMUNG VON MOLYBDÄN

Für die Bestimmung von Molybdän wurde hier ein bekanntes Landoltssystem verwendet (31 - 33).

Molybdän katalysiert die Oxidation von Jodid mit Bromat, das jeweils entstandene Jod wird in einer Parallelreaktion sofort durch Ascorbinsäure zu Jodid reduziert :



Diese Parallelreaktion (②) läuft solange ab, bis die im Unterschuß vorliegende Ascorbinsäure vollständig verbraucht ist.

Geschwindigkeitsbestimmend ist die katalysierte Reaktion ① . Je langsamer diese Reaktion abläuft (bei geringer Katalysatorkonzentration), desto später wird auch die Ascorbinsäure verbraucht sein. Danach tritt elementares Jod auf (Reaktion ①), welches photometrisch indiziert werden kann (Jod-Stärke-Reaktion).

Die Zeit bis zum Auftreten von elementarem Jod ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion.

Diese Zeit heißt Induktionsperiode.

Diese Art der Messung entspricht prinzipiell einer "fixed concentration methode".

Die Reaktion von Jodid mit Bromat ist exotherm und kann daher thermometrisch verfolgt werden. Die Parallelreaktion ② von Jod mit Ascorbinsäure zeigt dagegen nur einen sehr geringen thermischen Effekt.

F.F. Gaal et al. beschrieben kürzlich eine Landolt-Reaktion, bei der die Dauer der Induktionsperiode (nicht der Reaktionsumsatz pro Zeit) thermometrisch gemessen wurde (34).

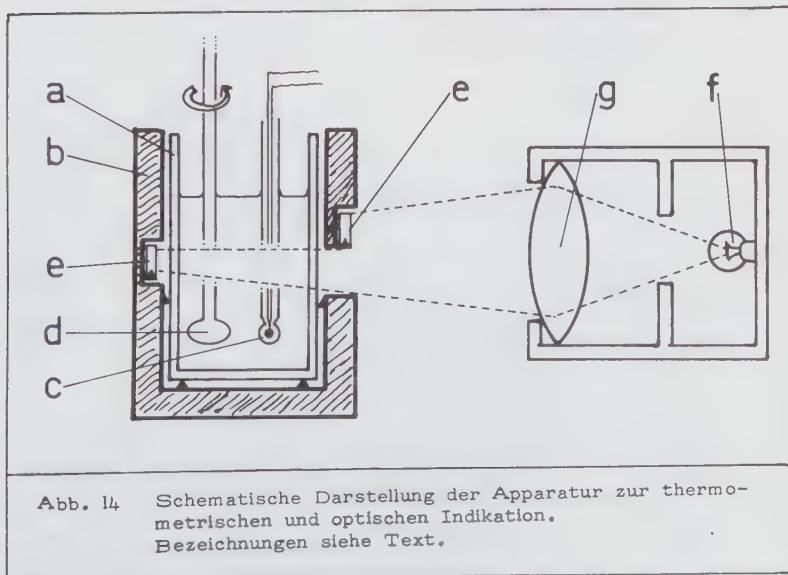
Von den möglichen Katalysatoren für dieses Reaktionssystem wurde hier nur Molybdän bestimmt. Für die Methode der Doppelindikation wurde die thermometrische und die photometrische Indikation simultan verwendet.

Messanordnung

Abb. 14 zeigt das verwendete selbst angefertigte Photometer.

Vor und hinter einer Glasküvette (8 ml Volumen)(a) sind zwei kleine Photoelemente angebracht (Fotodioden Siemens BPY 11/II) (e). Ein PVC-Mantel (b) dient als Halterung für die Küvette und die Photoelemente. Außerdem wirkt er als Lichtschutz und als Wärmeisolation.

Der Lichtkegel einer Niedervoltlampe (6 V, 30 W)(f) wird auf das hintere Photoelement mit einer Linse ($f=100$ mm) (g) focussiert. Der Lichtkegel fällt zu einem nicht gleichen Anteil auf das vordere Photoelement (vgl. Strahlengang, Abb.14).



Die Küvette enthält einen Glasrührstab (d) und den Thermistor (ITT/SEL F 15 D) (c) außerhalb des Strahlenganges des Lichtkegels.

Photometrische Indikation

Die Dauer der Induktionsperiode vom Start der Reaktion bis zum Auftreten von elementarem Jod wird photometrisch indiziert.

Durch die Belichtung geben beide Photoelemente eine Spannung ab, deren Differenz mit einer integrierten Schaltung (Abb. 15) gebildet wird.

Vor dem Start jeder Reaktion (die Küvette enthält den Reaktionsansatz) wird mit dem Potentiometer P (Abb. 15) die Spannungsdifferenz beider Photoelemente auf Null abgeglichen.

Bei einer Veränderung der Transparenz der Lösung, zB. bei Abnahme der Transparenz durch das Auftreten von elementarem Jod, ändert sich der Lichteinfall auf das hintere Photoelement. Dadurch ergibt sich eine

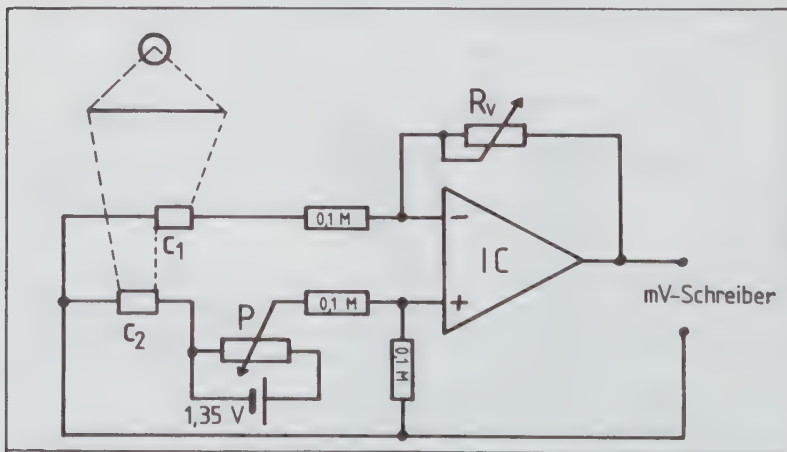


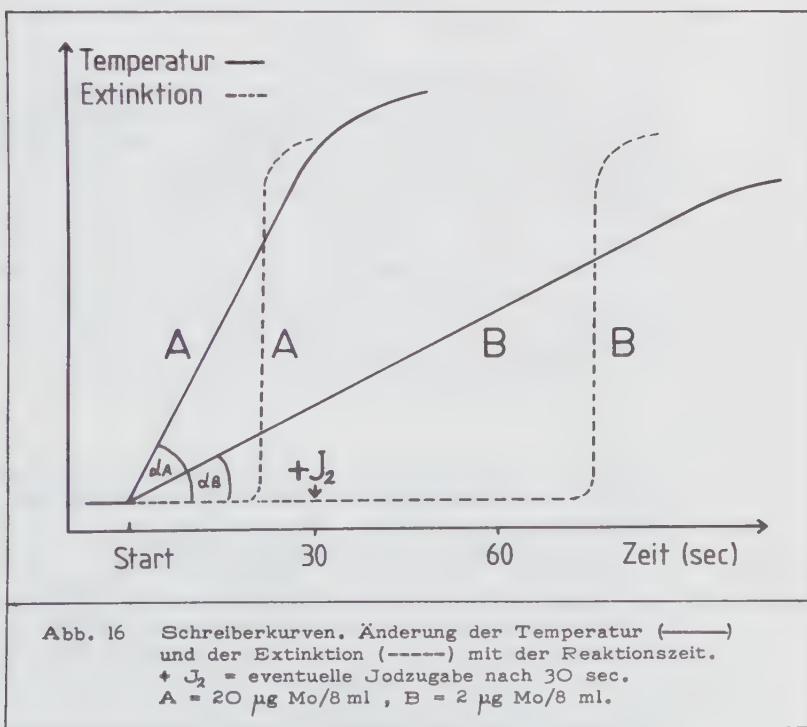
Abb. 15 Elektrische Schaltung zur Messung der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Photoelementen c1 und c2.
 IC = Philbrick Nexus Q 200.
 c1 = c2 = Photoelemente Siemens BPY 11/II
 P = Regelung der Gegenspannung zum Nullabgleich
 Rv = Regelung der Verstärkung

Spannungsdifferenz, die mit einem Kanal des Zwei-Kanal-Schreibers (Metrawatt, Servogor RE 572) gegen die Reaktionszeit (Papiervorschub 120mm/min) registriert wird.

Die Spannungsdifferenz wird dabei so verstärkt, daß ihr Maximalwert den Schreiberbereich umfaßt.

Abb.16 zeigt registrierte Schreiberkurven für zwei verschiedene Katalysatorkonzentrationen (photometrisch indizierte Kurven : -----).

Diese ansonsten unübliche Photometeranordnung erwies sich , trotz des einfachen Aufbaus, als sehr störungssicher.



Thermometrische Indikation

Der Anstieg der Temperatur durch die exotherme Reaktion von Jodid mit Bromat wird gegen die Reaktionszeit mit dem anderen Kanal des Zwei-Kanal-Schreibers registriert (Abb. 16, Kurven ).

Thermistor und Wheatstonesche Brücke zur Meßwert-erfassung und -wandlung wurden bereits beschrieben (vgl. Seite 17).

Als Meßgröße für die Katalysatorkonzentration wird der Tangens des Anstiegswinkels der thermometrischen Meßkurve verwendet (vgl. Abb. 16 , α_A, α_B).

Zur Messung des Temperatureffektes in diesem Landolt-System ist es notwendig, nicht in dem sonst üblichen gepufferten Reaktionssystem (Zironensäure/ Natriumzitrat - Puffer) zu arbeiten. Die Reaktion muß ohne Puffer direkt mit Schwefelsäure gestartet werden. Denn die Pufferreaktion selbst erweist sich als endotherm, sie verbraucht die bei der Jodid-Bromat-Reaktion entstandene Wärme fast vollständig. Trotz des ungepufferten Systems bleibt die für die photometrische Messung günstige Linearität der Eichkurve ($1/t$ gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen) über den größten Bereich erhalten (vgl. Abb. 17, Kurve B).

Durch die thermometrische Indikation ist schon zu Beginn der Reaktion eine Vorinformation über die Reaktionsgeschwindigkeit , also auch über die Katalysatorkonzentration folgendermaßen zu erhalten:

Bei einem nur geringen Temperaturanstieg (kleiner $\tan \alpha$ zu Beginn der Reaktion, also bei geringer Katalysatorkonzentration) ist eine lange Induktionsperiode (mehr als 4 min) zu erwarten.

Dieser Fall ist nach etwa 10 sec. zu erkennen. Die Information wurde genutzt, um die Induktionsperiode während der laufenden Reaktion zu verkürzen :

Durch Zugabe einer definierten Menge an Jod nach einer immer gleichen Zeit (hier 30 sec nach dem Start der Reaktion) wird eine definierte Menge an Ascorbinsäure sofort oxidiert. Dadurch verringert sich die Gesamtmenge an Ascorbinsäure und damit auch ("fixed concentration methode") die Induktionsperiode.

Die Jodzugabe während der Reaktion wirkt genauso, als hätte man die Reaktion zu Beginn schon mit einer geringeren Ascorbinsäurekonzentration gestartet.

Mit diesem Verfahren kann der Meßbereich für die Bestimmung von Molybdän erweitert, und dennoch eine günstige kurze Meßzeit erzielt werden.

Die Zugabe von Jod während der Reaktion zeigt im Experiment keinen störenden Einfluß auf die Kinetik der Reaktion von Jodid mit Bromat.

Auch zeigt sich bei der Jodzugabe weder ein Temperatureffekt, noch wird die Steigung der thermometrisch registrierten Meßkurve verändert.

Ausführung der Bestimmung von Molybdän

=====

Es wurde die folgende Reaktionslösung bereitet, die über mehr als 6 Stunden stabil war:

5 ml 0,5 M NaBrO_3 , 10 ml 0,5 N KJ ,
20 ml 0,25 M Ascorbinsäure und 10 ml 0,5 %ige
Stärkelösung werden mit dest.Wasser auf 100 ml
aufgefüllt.

Von dieser Vorratslösung werden für jeden Reaktions-
ansatz 7 ml in die Meßküvette gegeben.

Dann wird 0,5 ml der Molybdän-Probeklösung zum
Reaktionsansatz gegeben und die Reaktion sofort
mit 0,5 ml einer 0,75 N Schwefelsäure gestartet.

War der Temperaturanstieg zu Beginn der Reaktion sehr gering, so wurde 30 sec nach dem Start der Reaktion die Ascorbinsäuremenge durch Zugabe von 1 ml N/10 Jodlösung verringert.

Mit Molybdän-Standardlösungen (0,8 - 40 $\mu\text{g Mo}$ als $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) wurden die in Abb. 17 gezeigten Eichkurven erhalten.

Die Molybdänmenge ist beim der Messung in 8 ml des Reaktionsansatzes enthalten.

Den thermometrischen Meßwert ($\text{tg} \alpha$) zeigt Kurve A. Diese Kurve wird durch die Jodzugabe nicht verändert, da nur der Ablauf der Reaktion von Jodid mit Bromat indiziert wird.

Für den optischen Meßwert ergeben sich jedoch zwei Eichkurven, eine ohne Jodzugabe (Kurve B) und eine mit Jodzugabe für geringe Molybdänkonzentrationen (Kurve C).

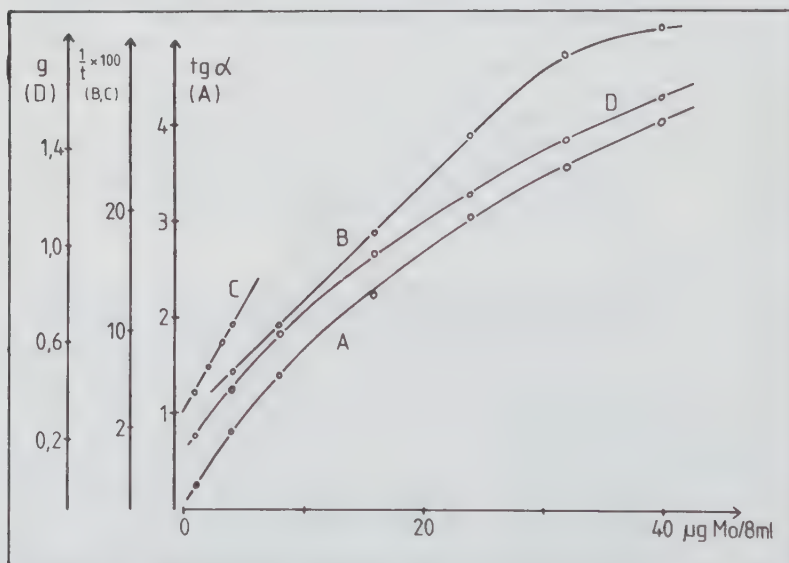


Abb. 17 Eichkurven zur Bestimmung von Molybdän
 A = thermometrische Indikation ($\text{tg} \alpha$)
 B = photometrische Indikation (sec)
 C = photometrische Indikation mit Zugabe von Jod (sec)
 D = kombinierter Meßwert: Fläche, die von beiden Schreiberkurven eingeschlossen wird (Gewicht in g)

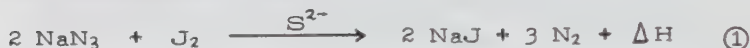
Als dritte Möglichkeit der Auswertung ist die von beiden Schreiberkurven eingeschlossene Fläche (vgl. Abb.16) ausgeschnitten und gewogen worden. Die Eichkurve aus diesem Meßwert verläuft nahezu parallel zur thermometrisch gemessenen (Abb. 17 , Kurve D).

Die Ergebnisse der Bestimmung 10 unbekannter Molybdän-Proben unter Verwendung der Eichkurven (Abb.17) zeigt die Tabelle 3.

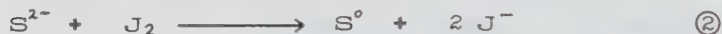
Tabelle 3 Bestimmung von Molybdän Alle Werte in $\mu\text{g Mo} / 8 \text{ ml}$										
gegeben	0,80	1,20	2,00	3,20	4,00	8,00	16,0	20,0	32,0	40,0
gefunden photometrisch	0,81	1,16	2,00	3,23	3,95	7,95	16,0	20,5	32,2	40,4
gefunden thermometrisch	0,92	1,27	1,90	3,30	4,58	7,55	14,6	20,2	29,4	39,2
gefunden aus der Fläche	0,93	1,26	1,88	3,35	4,40	7,50	14,8	20,6	29,2	39,2

4. DIE BESTIMMUNG VON SULFID , THIOSULFAT, THIOHARNSTOFF und CYSTEIN

Schwefel in der Oxidationsstufe (oder formellen Teilladung) -2 katalysiert die Reaktion von Jod mit Natriumazid (35 - 37).



In einer Nebenreaktion wird der Katalysator oxidiert und dadurch für die Reaktion (1) unwirksam :



Die Reaktion (1) läuft relativ schnell ab, kommt jedoch nach kurzer Zeit durch die Oxidation des Katalysators (Reaktion (2)) zum Stillstand.

Die Jod-Azid-Reaktion zeigt daher einen sprunghaften Verlauf.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der katalytisch kinetischen Analyse wird hier nicht der Verlauf der katalysierten Reaktion selbst beobachtet, sondern die nach dem Ablauf der Reaktion erreichte Zustandsänderung im Reaktionssystem dient als Maß für die Katalysatorkonzentration.

Man läßt also die Reaktion so lange ablaufen bis sie durch den Verbrauch des Katalysators selbst zum Stillstand kommt.

Wenn viel Katalysator im Reaktionsansatz vorliegt, dann dauert die Oxidation des Sulfids durch Jod lange, und der Katalysator ist lange wirksam.

Während dieser Zeit bildet sich im Reaktionssystem durch die katalysierte Reaktion (1) ein hoher Reaktionsumsatz (Zustandsänderung) aus.

Bei einer geringen Katalysatorkonzentration ist umgekehrt die Oxidation (Reaktion (2)) schneller beendet, die Jod-Azid-Reaktion (1) läuft nur kürzere Zeit ab, und sie läuft langsamer ab.

Der Gesamtumsatz der beendeten Reaktion repräsentiert also die Menge an Katalysator, die während der Reaktion anwesend war.

Der Umsatz der exothermen Jod-Azid-Reaktion wird simultan thermometrisch (ΔH) und optisch (Stickstoffbläschen) indiziert.

Messanordnung

Die Reaktion wird in dem bereits beschriebenen Photometer (vgl. Abb. 14, Seite 31) ausgeführt. Es werden auch die dort erwähnten Einrichtungen zur Erfassung und Registrierung der Meßwerte verwendet.

Für die Registrierung des optischen Meßwertes war zusätzlich eine Glättung mit einem Kondensator (100 μF) über dem Schreibeingang notwendig.

Thermometrische Indikation

Durch den schnellen Ablauf der Reaktion ergibt sich im Schreiberdiagramm ein Temperatursprung, dessen Höhe von der Katalysatorkonzentration abhängig ist. Meßgröße ist die Höhe des Temperatursprungs bezogen auf den Temperatureffekt des Blindwertes. (vgl. Abb. 18, Kurve ———).

Optische Indikation

Die optische Indikation erfolgt durch eine ungewöhnliche Trübungsmessung :

In der stark viscosen Reaktionslösung (75 Vol% Glycerin in Wasser , vgl. Seite 41) bildet das Reaktionsprodukt Stickstoff kleine, langsam aufperlende Gasblasen. Diese verringern durch Lichtstreuung die Transparenz der Lösung, obgleich durch die Reduktion des Jod das Vortäuschen einer optischen Aufhellung der Lösung (im Ausmaß von etwa 10%) stattfindet.

Verglichen mit der Zeitdauer der chemischen Reaktion ist der physikalische Vorgang (Bildung und Aufperlen der Gasblasen) langsam.

Nach Ablauf der katalysierten Reaktion bilden sich die Gasblasen (aus der zunächst übersättigten Gaslösung) schneller als sie durch den Auftrieb aufsteigen. Die Dichte der Gasblasen in der Reaktionslösung und damit auch die Extinktion nimmt zunächst zu, weil die Bildung schneller geschieht als das Aufsteigen der Gasblasen. Dann aber nimmt die Extinktion wieder ab, weil die Bildung bald beendet ist und die Dichte der Gasblasen durch das Aufsteigen abnimmt. Die Schreiberkurve für einen optisch registrierten Meßwert durchläuft also ein Maximum (Abb. 18).

Die Schreiberkurve zeigt, wie schon erwähnt, nicht den Verlauf der chemischen Reaktion an. Die Zeitdauer der chemischen Reaktion ist in der Abb. 18 durch zwei Grenzstriche (R) angedeutet, deren Abstand (Reaktionszeit) keine reale Bedeutung hat.

Das Maximum der Schreiberkurve (Extinktion), nach Ablauf der katalysierten Reaktion selbst, ist um so schneller erreicht und um so höher, je höher der Reaktionsumsatz (Stickstoffbildung) war und damit je höher die Katalysatorkonzentration ist.

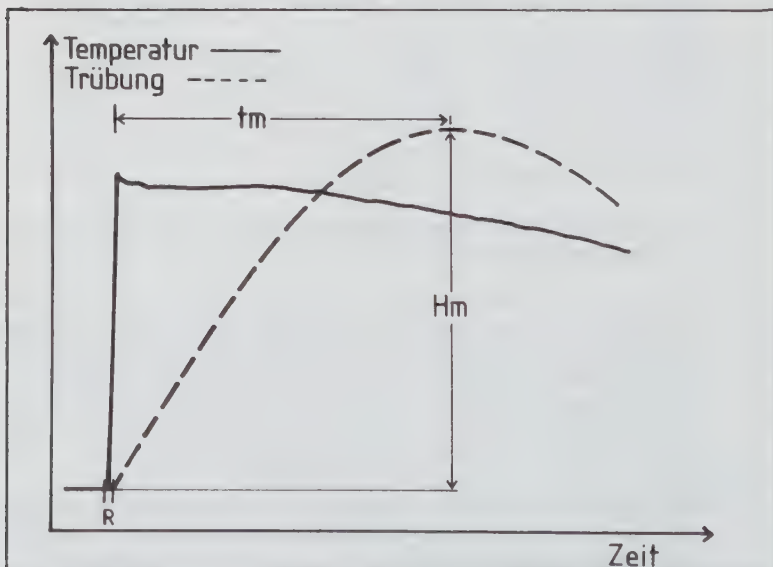


Abb. 18 Schreiberkurven. Änderung der Temperatur (—) und der Trübung (----) mit der Reaktionszeit. H_m und t_m werden zur Auswertung des Maximums der optischen Meßkurve gemessen. "R" symbolisiert die Zeit, in der die katalysierte Reaktion abläuft.

Sowohl die Höhe (Hm) des Maximums, als auch die Zeit, die seit der Reaktion bis zum Erreichen des Maximums verstreicht (t_m), ist ein Maß für die Katalysatorkonzentration.

Als günstige Kombination dieser beiden Meßwerte erwies sich der Quotient Hm/t_m .

Soll diese optische Indikationsmethode in ein Schema üblicher Indikationsmethoden eingeordnet werden, so könnte sie als "kinetische Gasvolumetrie" oder als "Gas-Turbidimetrie" bezeichnet werden.

Bei alleiniger optischer Indikation würde in diesem Reaktionssystem ein langsamer Verlauf der katalysierten Reaktion vorgetäuscht.

Die thermometrische Indikation zeigt dagegen den wirklichen sprunghaften Verlauf der Reaktion an.

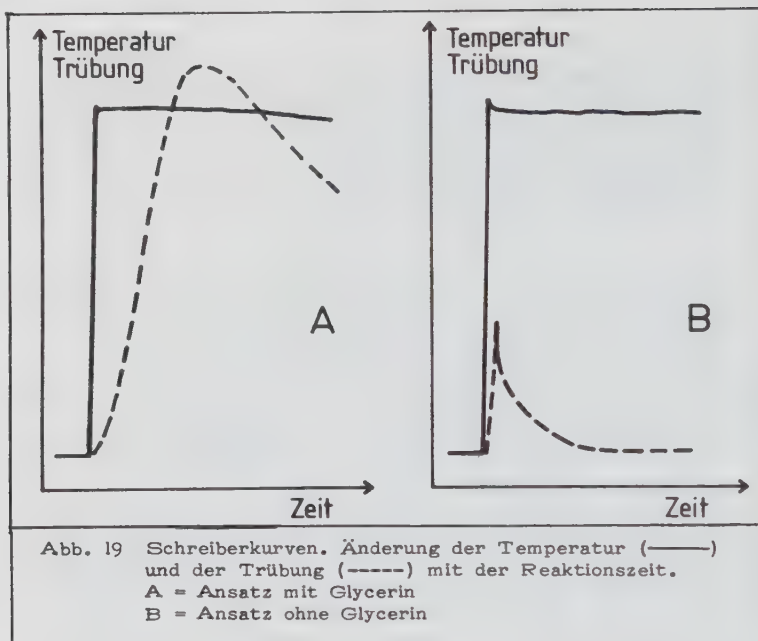
Bei diesem Beispiel für die Methode der Doppelindikation registrieren beide Indikationsmethoden also wesentlich verschiedene Effekte.

Zur Verwendung von Glycerin als Reaktionsmedium

Ursprünglich war die optische Indikation dazu gedacht, die Entfärbung der Jod-Azid-Lösung (Jod-Verbrauch) zu verfolgen.

Glycerin wurde ursprünglich zur Stabilisierung von Sulfidlösungen (gegen Oxidation durch Jod) untersucht. Aus beiden (fehlgegangenen) Vorhaben ergab sich die optische Trübungsmessung, die nur in einem Reaktionssystem mit hoher Viskosität möglich ist.

Wird nur Wasser als Lösungsmittel verwendet, so bilden sich zu große Gasblasen, die zu schnell aufsteigen. Der daraus resultierende Trübungseffekt (vgl. Abb. 19) ist wesentlich geringer als bei der Messung in Glycerin unter sonst identischen Bedingungen.



Die optischen Meßwerte erwiesen sich als um so besser reproduzierbar, je höher die Glycerinkonzentration ist.

Um bei der Verwendung von Glycerin im Reaktionssystem Nachteile für die thermometrische Indikation zu vermeiden, sind zwei Bedingungen zu beachten:

1. Es muß für gute Durchmischung der Reaktionslösung während der Messung gesorgt werden, sonst bewirkt die viscose Lösung eine schlechte Wärmeverteilung und dadurch eine schlechte Reproduzierbarkeit der Temperaturmessungen.
2. Zum Start der Reaktion wurde hier die wässrige Katalysatorlösung zu dem Reaktionsansatz in Glycerin gegeben. Dabei ergibt sich eine Verdünnungswärme, die um so größer ist, je konzentrierter die Reagenslösung an Glycerin ist, und je mehr Probe-lösung verwendet wird.
 Sind die Probenvolumina (Katalysator) immer gleich, so sind alle störenden Effekte immer gleich und können bei der Eichung des Verfahrens (Blindwert) berücksichtigt werden.

Mit Vorteil kann jedoch der Temperatureffekt durch die Verdünnungswärme folgendermaßen kompensiert werden :

Die Probelösung wird vor der Zugabe zur Reagenslösung mit einem Umlaufthermostaten so weit abgekühlt, daß die kühlere Probelösung gerade die Verdünnungswärme bei der Mischung mit der Glycerinlösung benötigt, um die Temperatur des Reaktionsansatzes zu erreichen.

In der Schreiberkurve zeigt sich dadurch kein thermischer Effekt für den Blindwert. Ein nur geringer Blindwert stört die graphische Auswertung nicht, die nötige Abkühlung der Probelösung muß daher nicht genau die Verdünnungswärme kompensieren, sie muß aber einen konstanten Wert behalten (zB. 3 °C kälter als die Reaktionslösung).

Bei allen hier beschriebenen Bestimmungen in diesem Reaktionssystem wurde eine Glycerinkonzentration von 75 Vol% im Reaktionsansatz als optimal gewählt.

Wie aus Abb. 19 (Kurven ———) ersichtlich ist, liefert die thermometrische Indikation im Reaktionssystem mit Glycerin und ohne Glycerin nahezu dieselben Meßgrößen (Höhe des Temperaturanstiegs).

Ausführung der Bestimmungen

=====

Als Katalysatoren für die Jod-Azid-Reaktion werden hier Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, Thioharnstoff Thiosulfat und Cystein bestimmt.

Für alle Bestimmungen wurde folgende Reagenslösung bereitet:

In 100 ml einer N/10 Jod-Jodid-Lösung werden 3,4 g Natriumazid gelöst. Diese Lösung wird dann mit 300 ml Glycerin gemischt.

Für jeden Reaktionsansatz werden jeweils 8 ml dieser Reagenslösung in die Meßküvette gegeben.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Natriumsulfid

Der Gehalt einer frisch bereiteten Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser wurde jodometrisch kontrolliert (38). Durch geeignetes Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung auf eine Sulfidkonzentration von etwa 3 mg/ml gebracht (erneute Titration!).

Diese Standardlösung war auch im geschlossenen Gefäß nur ca. zwei Stunden haltbar. Probelösungen wurden durch Verdünnen dieser Standardlösung hergestellt.

Zum Start der Reaktion werden 100 μ l der Probelösung zum Reaktionsansatz (8 ml Jod-Azid-Reagenslösung) gegeben (Schnellpipette).

Beide Meßwerte der Doppelindikation werden simultan mit einem Zweikanalschreiber registriert. Abb. 20 zeigt ein Beispiel solcher Schreiberkurven.

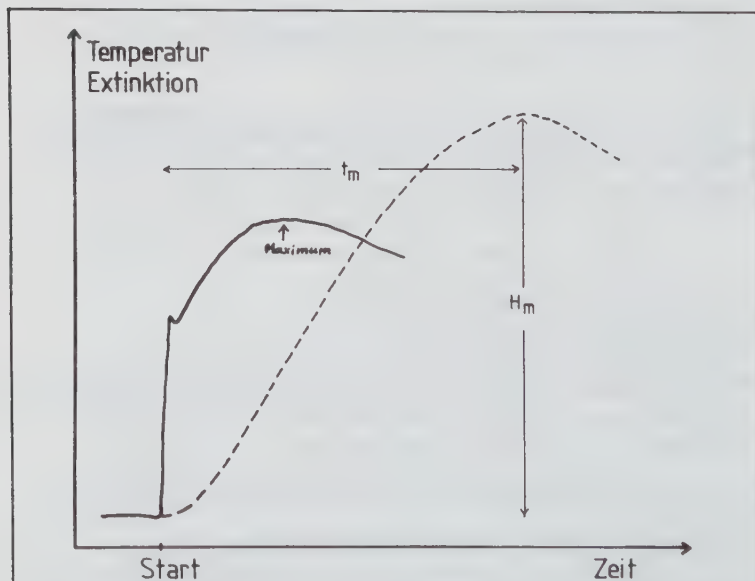


Abb. 20 Schreiberkurven. Änderung der Temperatur (—) und der Trübung (----) mit der Reaktionszeit.
(210 μ g H_2S /100 μ l)

Ausgewertet werden aus der thermometrisch registrierten Meßkurve das Maximum des Temperaturanstiegs (gegen den Blindwert gemessen).

Aus der optisch indizierten Meßkurve wird sowohl die Höhe des Maximums (H_m), als auch die Zeit (t_m), die von Ende der chemischen Reaktion bis zum Erreichen des Maximums verstreicht, ausgewertet (vgl. auch Abb. 18). Als Meßwert werden die Höhe des Maximums (H_m) und der Quotient H_m/t_m verwendet. Die Zeit t_m selbst ist als Meßwert ungeeignet.

Ergebnisse

Mit Schwefelwasserstofflösungen im Konzentrationsbereich von $30,2 - 302 \mu\text{g H}_2\text{S}/100 \mu\text{l}$ wurden die in Abb. 21 gezeigten Eichkurven erhalten. Jede Probe wurde dabei dreimal gemessen, der Mittelwert aus den Einzelmeßwerten wurde zum Aufstellen der Eichkurven verwendet.

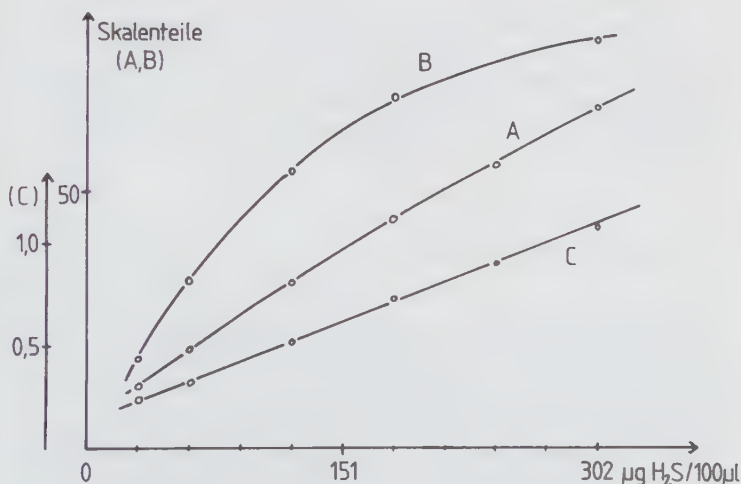


Abb. 21 Eichkurven zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff

A = thermometrische Indikation (Skalenteile)

B = optische Indikation, Höhe des Maximums (Skalenteile)

C = optische Indikation H_m/t_m

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Schwefelwasserstoffproben zeigt die Tabelle 4. Auch für die Probenbestimmung sind die Mittelwerte aus drei Einzelmessungen je Probe verwendet worden.

Tabelle 4 Bestimmung von Schwefelwasserstoff Alle Werte in $\mu\text{g S}^{2-}/100 \mu\text{l}$										
gegeben	30,2	45,3	87,6	111,7	170,6	181,2	221,9	246,1	277,8	302,0
gefunden thermometrisch	27,2	48,3	96,6	123,8	175,2	181,2	238,6	265,7	274,8	302,0
gefunden photometrisch (Hm)	33,2	37,8	81,5	102,7	163,2	166,1	235,6	271,8	286,9	285,7
gefunden photometrisch (Hm/tm)	30,2	42,3	84,6	105,7	166,1	175,2	226,5	264,2	283,9	292,9

Eine Lösung von Natriumsulfid ist, wie zu erwarten katalytisch gleich aktiv, wie eine Lösung von Schwefelwasserstoff gleicher Molarität. Mit Natriumsulfid-Eichlösungen in einem Konzentrationsbereich von 30 - 300 $\mu\text{g S}^{2-}/100 \mu\text{l}$ wurden nahezu identische Eichkurven erhalten wie für Schwefelwasserstoff (vgl. Abb. 21).

Bestimmung von Thiosulfat

Thiosulfat katalysiert die Reaktion von Jod mit Azid. (36). Allerdings oxidiert Jod ebenfalls gut Thiosulfat zu Tetrathionat (grundlegende Reaktion der Jodometrie). Die katalysierte Jod-Azid-Reaktion kommt also wiederum selbst zum Stillstand, weil in der Parallelreaktion der Katalysator oxidiert wird. Tetrathionat hat zwar eine sehr geringe katalytische Aktivität, jedoch ist der Meßeffect in diesem System vernachlässigbar klein.

Ogleich die Oxidation von Thiosulfat durch Jod deutlich exotherm ist (Reaktionsansatz ohne Azid), kann der thermische Effekt durch diese Reaktion, verglichen mit dem Temperatursprung durch die Jod-Azid-Reaktion, praktisch vernachlässigt werden.

Zum Start der Reaktion werden 100 μl der Thiosulfat-Probelösung zum Reaktionsansatz (8 ml Jod-Azid-Reagenslösung) gegeben. Die Registrierung der und die Auswertung der Schreiberkurven erfolgt wie bereits beschrieben (Seite 44,45) .

Ergebnisse

Mit Natriumthiosulfat-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 32,4 - 324 $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-} / 100 \mu\text{l}$ wurden die in der Abb. 22 gezeigten Eichkurven erhalten. Die Mittelwerte aus drei Einzelmessungen je Eichwert wurden zur Aufstellung der Eichkurven verwendet.

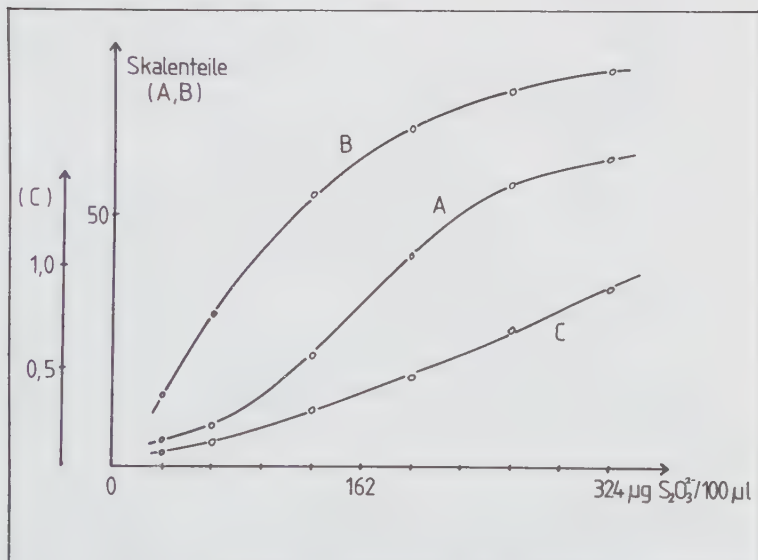


Abb. 22 Eichkurven zur Bestimmung von Thiosulfat

- A = thermometrisch Indikation (Skalenteile)
- B = optische Indikation (Hm) (Skalenteile)
- C = optische Indikation Hm/tm

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Thiosulfatproben unter Verwendung der Eichkurven (Abb. 22) zeigt die Tabelle 5 . Jede Probe wurde wieder dreimal gemessen, die Mittelwerte sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 5 Bestimmung von Natriumthiosulfat Alle Werte in $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-} / 100\mu\text{l}$										
gegeben	36	71	110	165	194	220	243	266	292	318
gefunden thermometrisch	42	68	97	181	188	240	249	259	301	324
gefunden optisch (Hm)	38	70	105	170	200	236	226	268	310	320
gefunden optisch (Hm/tm)	34	68	102	162	190	228	234	252	290	340

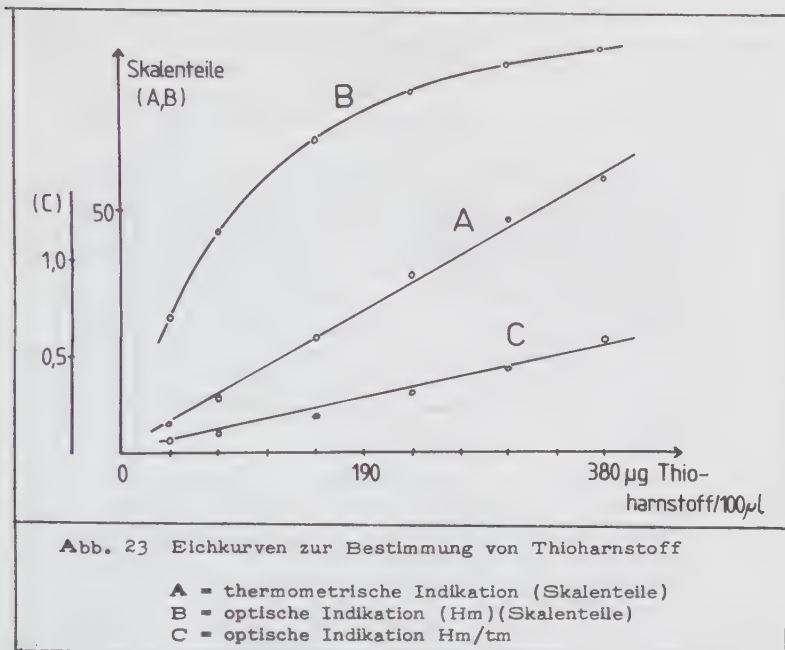
Bestimmung von Thioharnstoff

Thioharnstoff ist ein sehr aktiver Katalysator der Jod-Azid-Reaktion (36).

Die Ausführung der Bestimmung und die Auswertung der Meßkurven erfolgt wie bei den zuvor beschriebenen Beispielen.

Ergebnisse

Mit Thioharnstoff Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 38 - 380 μg Thioharnstoff/ 100 μl wurden die in Abb. 23 gezeigten Eichkurven erhalten. Die Mittelwerte aus drei Einzelmessungen je Eichwert wurden zur Aufstellung der Eichkurve verwendet.



Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Thioharnstoff-Proben zeigt die Tabelle 6. Jede Probe wurde dreimal gemessen, die Mittelwerte sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 6		Bestimmung von Thioharnstoff									
		Alle Werte in μg Thioharnstoff / 100 μl									
gegeben		38	56	72	155	187	200	245	271	325	380
gefunden	thermometrisch	38	59	80	152	188	185	262	275	302	388
gefunden	optisch (Hm)	42	50	73	150	195	192	240	268	312	380
gefunden	optisch (Hm/tm)	33	54	70	159	199	208	228	260	332	356

Bestimmung von Cystein

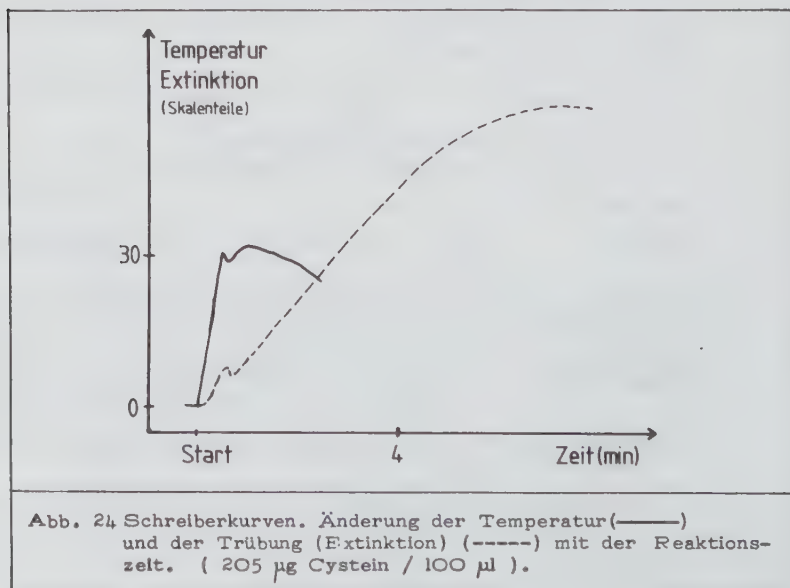
Die Aminosäure L-Cystein $\text{HS-CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$

katalysiert wegen der Thiolgruppe die Jod-Azid-Reaktion. Durch Oxidation (zB. mit Jod) bildet sich aus Cystein das Dimere, Cystin (36).

Cystin zeigt im Experiment eine geringere katalytische Aktivität als Cystein.

Ist Cystein der Katalysator der Jod-Azid-Reaktion, so läuft die Reaktion nicht sprunghaft ab, (wie bei der Katalyse durch Thiosulfat, Thioharnstoff oder Sulfiden) sondern ein langsamerer Anstieg der Meßwerte ist zu beobachten (Abb. 24).

Um die Meßzeiten trotzdem kurz zu halten (< 5 min) wurde für die optische Indikation nicht das Maximum der Trübung durch die Gasblasen abgewartet, sondern der Anstieg der optischen Meßkurve mit der Zeit wurde ausgewertet. Dazu wurde sowohl nach der "fixed time methode" (Messung der Trübung nach 4 min) als auch nach der "fixed concentration methode" (Messung der Zeit bis zum Erreichen einer vorgegebenen Trübung, hier 30 Skalenteile) vorgegangen, (vgl. Seite 8).



Auch der Anstieg der Temperatur war etwas langsamer. Ausgewertet wurde wieder das Maximum des Temperaturanstiegs (vgl. Abb. 24).

Ergebnisse

Mit Eichlösungen von Cystein-Hydrochlorid im Bereich von 35 - 350 μg Cystein/ 100 μl wurden die in der Abb. 25 gezeigten Eichkurven erhalten.

Die Eichwerte sind , wie auch die im Folgenden genannten Probenwerte, jeweils Mittelwerte aus drei Einzelbestimmungen.

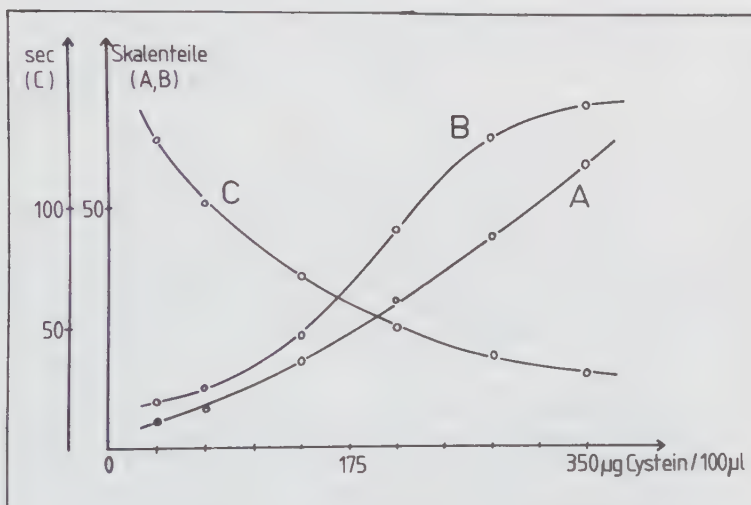


Abb. 25 Eichkurven zur Bestimmung von Cystein

- A = thermometrische Indikation (Skalenteile)
- B = optische Indikation (fixed time)(Skalenteile)
- C = optische Indikation (fixed concentration)(sec)

Die Fehler sind bei dieser langsameren Reaktion mit Cystein als Katalysator deutlich geringer als bei den schnelleren Reaktionen mit Sulfiden, Thiosulfat oder Thioharnstoff als Katalysator.

Die Ergebnisse der Bestimmung 10 unbekannter Cystein-Proben zeigt die Tabelle 7 .

Tabelle 7 Bestimmung von Cystein Alle Werte in μg Cystein / 100 μl												
gegeben	35	70	123	144	186	207	217	277	298	315	350	
gefunden thermometrisch	39	63	130	158	193	210	221	270	291	308	347	
gefunden optisch (Hm)	36	72	133	140	178	205	210	255	300	318	352	
gefunden optisch (Hm/tm)	35	68	125	135	184	202	220	260	305	320	350	

Man kann die katalytischen Aktivitäten der hier bestimmten Katalysatoren bedingt miteinander vergleichen. Die Mengenangaben (in μg in jeweils 100 μl für jeden Ansatz) müssen dazu in vergleichbare Mole umgerechnet werden.

Im Folgenden sind diejenigen Mengen (in μg und Molen) zusammengestellt, die etwa vergleichbare Meßwerte (thermometrisch und optisch) ergeben. Cystin und Thiocyanat, für die hier keine Bestimmungen beschrieben wurden, sind ebenfalls aufgeführt:

H_2S	150 μg	4,4 μM
S_2^{2-} (in Na_2S)	150 μg	4,6 μM
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	160 μg	3,3 μM
Thioharnstoff	190 μg	2,5 μM
Cystein	175 μg	1,4 μM
Cystin	750 μg	4,2 μM
SCN^- (in KSCN)	600 μg	10,2 μM

BESTIMMUNG VON SULFIDEN ÜBER SCHWEFELWASSERSTOFF - GAS

Bei den bisher beschriebenen Bestimmungen von Katalysatoren der Jod-Azid-Reaktion wurde die Katalysator-Probeflösung direkt dem Reaktionsansatz zugesetzt.

Hier soll nun ein Verfahren beschrieben werden, bei dem aus einer Sulfidlösung durch Ansäuern das Sulfid als Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben und in den Reaktionsansatz geleitet wird.

Störende Stoffe in der Probeflösung können über diese Vortrennung ausgeschlossen werden.

Auch ist die Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gas-Proben wohl so möglich.

Zum Austreiben von Schwefelwasserstoff aus einer Probeflösung muß diese angesäuert werden. Dazu ist eine (15 %ige) Ascorbinsäurelösung gut geeignet. Eine flüchtige Säure, wie etwa Salzsäure, würde den pH-Wert der Jod-Azid-Lösung verändern, eine oxidierende Säure, wie Salpetersäure, reagiert mit Schwefelwasserstoff (Opaleszenz durch Schwefel im Gasentwicklungsgefäß sichtbar). Auch mit Schwefelsäure zeigt sich nach kurzer Zeit eine Opaleszenz.

Ascorbinsäure ist nicht oxidierend und auch stark genug, um aus den säurelöslichen Metallsulfiden Schwefelwasserstoff zu entwickeln.

Dies wurde geprüft für Zinksulfid, Eisensulfid und Mangansulfid.

Meßanordnung =====

Die Reaktionskuvette, die Meßeinrichtungen für die Doppelindikation und die Meßwertregistrierung wurde bereits beschrieben (Seite 31, Abb. 14).

Diese Apparatur wurde um die in Abb. 26 gezeigte Gasentwicklungsapparatur ergänzt.

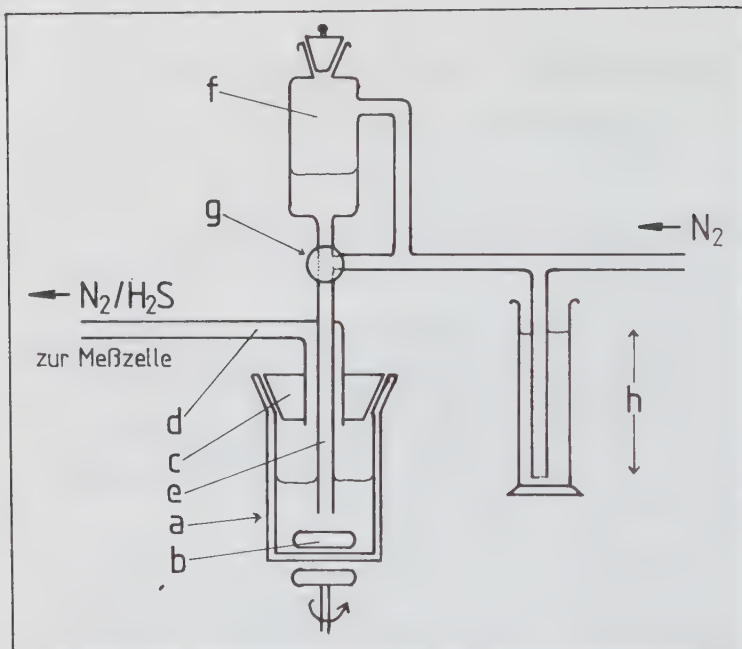


Abb. 26 Schematische Darstellung der Apparatur zur Freisetzung von Schwefelwasserstoffgas aus Sulfiden. Bezeichnungen siehe Text.

In das Gasentwicklungsgefäß (a), Volumen 10 ml, gibt man 1 ml der Probelösung und einen Magnetrührstab (b). Der Teflonstopfen (c) verschließt das Gefäß. Durch den Stopfen sind das Gasableitungsrohr (d) und das Zuflußrohr (e) für die Säure (zur Freisetzung des Schwefelwasserstoffgases) geführt. Durch das gleiche Glasrohr (e) wird auch das Spülgas (Stickstoff) durch die Gasentwicklungskammer geführt, deswegen taucht es in die Probelösung ein.

In dem Tropftrichter (f) befindet sich die Ascorbinsäurelösung. Durch Verstellen des Dreiwegehahns (g) kann das Spülgas entweder durch den Tropftrichter hindurch, oder aber direkt in das Gasentwicklungsgefäß geleitet werden.

Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet, der einer Stahlflasche entnommen und nach der üblichen Druckreduzierung noch zusätzlich mit einer einfachen Wassersäule (h) auf einen geringen konstanten Druck feinreguliert wurde.

Bei einem Druck von 18 cm Wassersäule betrug der Stickstoff-Durchfluß 100 ml/min.

Das freigesetzte Schwefelwasserstoffgas wird von dem Spülgas durch das Gasableitungsrohr (d) in die Reaktionsküvette geleitet. Das Glasrohr ist am Ende zu einer Kapillare ausgezogen die bis an den Boden der Reaktionsküvette reicht.

Während die Gasmischung durch die Reaktionslösung perlt kann sich Schwefelwasserstoff lösen und die Jod-Azid-Reaktion katalysieren.

Die (wenigen großen) Spülgas-Blasen stören in der Reaktionslösung die optische Indikation (Trübung durch viele kleine Stickstoff-Blasen) bei richtiger Anordnung des Gaseinleitungsrohres nicht.

Ausführung der Bestimmung von Natriumsulfid

=====

In die Reaktionsküvette werden 8 ml der vorbereiteten Jod-Azid-Reagenslösung (vgl. Seite 43) gegeben.

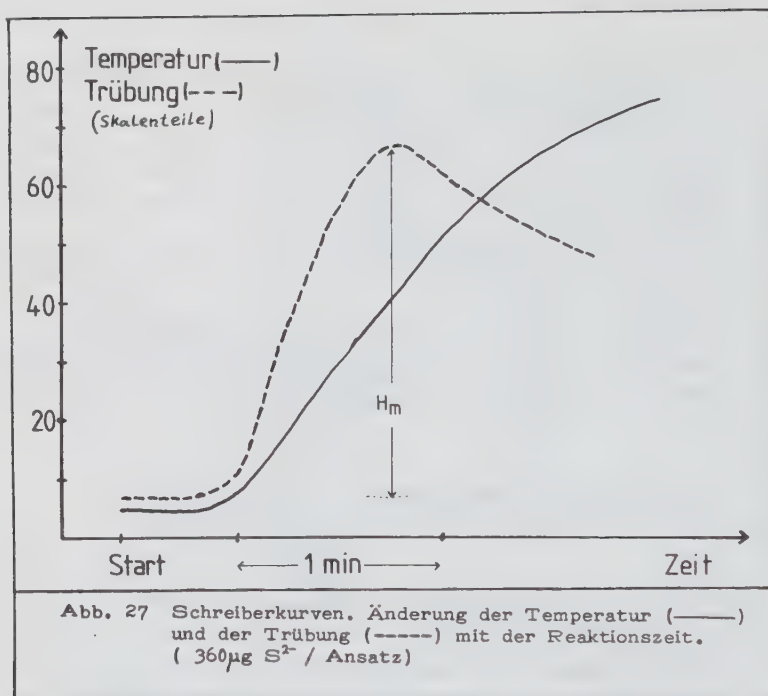
1 ml der Natriumsulfid-Probeflösung wird in dem Gasentwicklungsgefäß vorgelegt, der Tropftrichter wird mit 5 ml Ascorbinsäurelösung (15 %ig) gefüllt.

Dann wird die Apparatur geschlossen und der Stickstoffstrom unter Umgehung des Tropftrichters direkt in die Reaktionsküvette geleitet.

Nach dem Start des Schreibers wird das Spülgas durch den Tropftrichter hindurch geleitet. Die Säure wird in das Gasentwicklungsgefäß gedrückt und vermischt sich mit der Sulfid-Probeflösung (Magnetrührer).

Das durch die Säure freigesetzte Schwefelwasserstoffgas wird von dem Stickstoffstrom in die Reaktionsküvette transportiert und katalysiert dort die Jod-Azid-Reaktion.

Der Verlauf der Jod-Azid-Reaktion wird simultan thermometrisch und optisch mit einem Zweikanalschreiber gegen die Zeit registriert. Abb. 27 zeigt als Beispiel ein Schreiberdiagramm, das mit einer mittleren Sulfidkonzentration erhalten wurde.



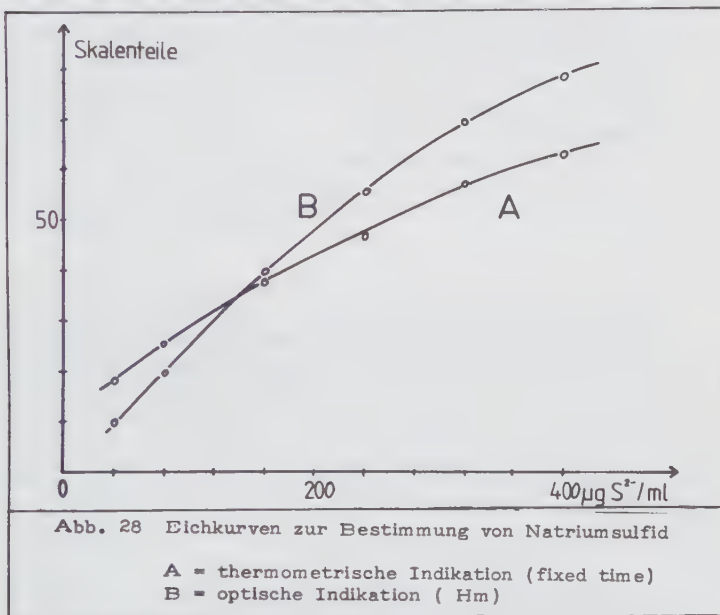
Der thermometrisch Meßwert zeigt bei dieser Arbeitsweise keinen Temperatursprung, denn weil das Schwefelwasserstoffgas langsam der Reagenslösung zugesetzt wird, steigt auch die Temperatur nur langsam an (vgl. Abb. 27, Kurven —).

Ausgewertet wurde die thermometrische Schreiberkurve nach der "fixed time methode", gemessen wird die Höhe des Temperaturanstiegs eine Minute nach Beginn des Temperaturanstiegs.

Die durch die optische Indikation erhaltene Schreiberkurve (Abb. 27, Kurve ----) zeigt (wie zu erwarten) ein Maximum der Trübung durch Gasblasen. Die Höhe dieses Maximums (H_m) wird ausgewertet.

Ergebnisse

Mit Natriumsulfid- Eichlösungen im Bereich von $40 - 400 \mu\text{g S}^{2-} / \text{ml}$ wurden die in Abb. 28 gezeigten Eichkurven erhalten. Die Eichwerte sind, wie auch die im Folgenden genannten Probenwerte, jeweils Mittelwerte aus zwei Einzelbestimmungen.



Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Natriumsulfid-Proben zeigt die Tabelle 8 .

Tabelle 8 Bestimmung von Natriumsulfid										
Alle Werte in $\mu\text{g S}^{2-} / \text{ml}$										
gegeben	40	72	128	192	208	260	304	320	368	400
gefunden thermometrisch (fixed time)	48	80	140	168	208	248	312	340	360	400
gefunden optisch (Hm)	56	66	128	200	220	240	288	328	340	440

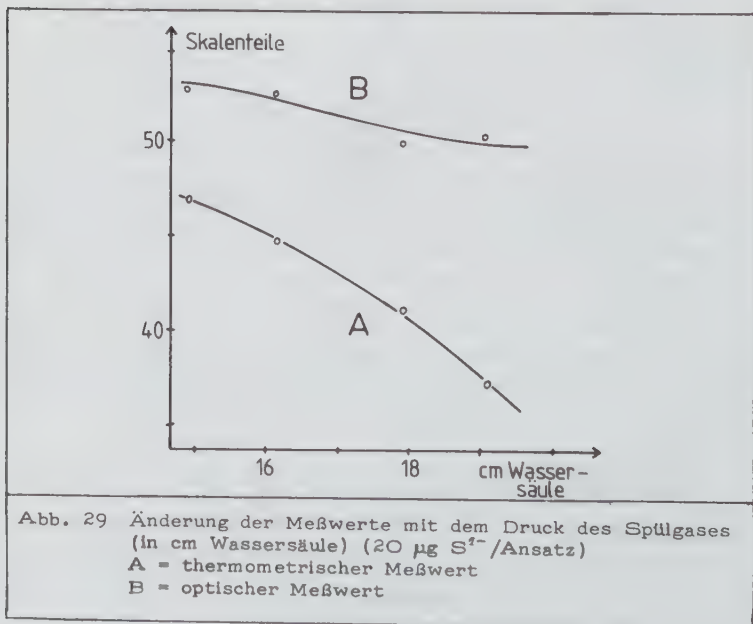
Zur Durchflußgeschwindigkeit des Spülgases

Der registrierte Verlauf der katalysierten Reaktion ändert sich natürlich, wenn die Durchflußgeschwindigkeit des Stickstoff-Spülgases geändert wird.

Bei zu geringer Durchflußgeschwindigkeit (niedriger Gasdruck) ist der Wärmeverlust während der dann lange dauernden Einzelbestimmung groß.

Bei zu schnellem Transport des Schwefelwasserstoffgases durch den Stickstoffstrom (hoher Gasdruck) ist anscheinend die Verweilzeit der Spülgas-Blasen in der Reaktionslösung kürzer, dh. ein Teil des Schwefelwasserstoffgases kann ohne Kontakt mit der Reagenslösung entweichen ohne also eine Katalyse bewirkt zu haben.

Die Geschwindigkeit des Spülgasstromes ist gegeben durch den Druck des Gases (Höhe der Wassersäule (h) in Abb. 26). Abb. 29 zeigt, wie sich die Meßwerte bei gleicher Natriumsulfidkonzentration ändern, wenn der Stickstoffstrom (als Druckangabe, Höhe der Wassersäule in cm) verändert wird. Die Meßgrößen wurden, wie bereits beschrieben (Seite 56), erhalten.



Bei der Bestimmung von Natriumsulfid ist eine Durchflußgeschwindigkeit (18 cm Wassersäule) von 100 ml Gas pro Minute gewählt worden. Je nach Sulfidmenge schwanken dabei die Ausbeuten (katalytisch wirksam gewordenes Schwefelwasserstoff) zwischen 50-80 % . Das erklärt auch, daß hier im Bestimmungsbereich von 40 -400 $\mu\text{g S}^{2-}$ etwa ähnliche Meßwerte erhalten wurden wie zuvor bei direkter Zugabe von Natriumsulfidlösung zum Reaktionsansatz im Bereich von 30 - 300 $\mu\text{g S}^{2-}$.

BESTIMMUNG VON SULFID IM DURCHFLUSS

Analytische Bestimmungen mit einer Durchfluß-Methode ermöglichen eine kontinuierliche Arbeitsweise und sind deswegen von großem Interesse.(4, 39).

Hier wird die katalytisch kinetische Bestimmung von Natriumsulfid als Katalysator der Jod-Azid-Reaktion mit simultaner thermometrischer und optischer Indikation (Doppelindikation) für eine Durchflußmethode verwendet.

Bei den zuvor beschriebenen Bestimmungen von Katalysatoren der Jod-Azid-Reaktion wurde bei jeder Einzelmessung von der Reagenslösung nur bis zu 10 % verbraucht. Bei einem konstanten Zufluß frischer Reagenslösung in die Reaktionsküvette steht zu jedem Zeitpunkt wieder die gesamte Reagensmenge zur Verfügung. Damit ist eine kontinuierliche Probenbestimmung möglich. Bei dieser Durchflußmethode mit vollständiger Rückvermischung (40) wird durch eine Niveaubegrenzung das Volumen der Reaktionslösung (Wärmekapazität) konstant gehalten.

Messanordnung

=====

Zu der beschriebenen Apparatur (Seite 31, Abb.14) werden folgende Ergänzungen gemacht:

Eine Infusionspumpe (Braun Melsungen) wurde so umgebaut (Abb. 30), daß mit einer Spritze(a) frische Reagenslösung in die Küvette gepumpt werden kann (1 ml/min) . Die andere Spritze (b) saugt dabei die überschüssige Lösung in der Reaktionsküvette ab. Die Niveaubegrenzung geschieht durch die Höhe des Absaugrohres.

Mit einer zweiten Infusionspumpe (c) wird die Natriumsulfid-Probeflösung in die Reaktionsküvette geleitet (100 μ l/ min) .

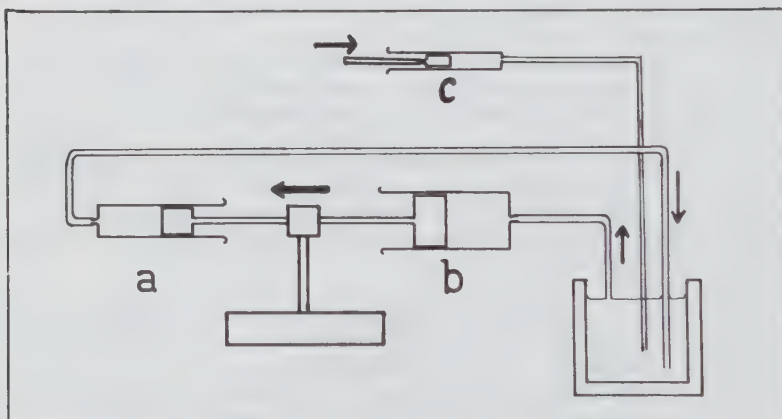


Abb. 30 Schematische Darstellung der Infusionspumpen zur kontinuierlichen Messung im Durchfluß :
a =frische Reagenslösung, b = Absaugen überschüssiger Lösung, c = Probeflösung (Katalysator).

Natürlich ist auch möglich, die Proben als Gas (Schwefelwasserstoffgas) zuzuführen, oder Anteile einzelner Proben diskontinuierlich in die Küvette zu injizieren (Schnellpipette).

Abhängig von der Sulfidkonzentration in der Probelösung, stellt sich für die Gasblasendichte (optische Indikation) ein stationärer Zustand ein. Die Höhe der erreichten Stufe (Abb. 31) über dem Blindwert ist eine Meßgröße für die Katalysatorkonzentration.

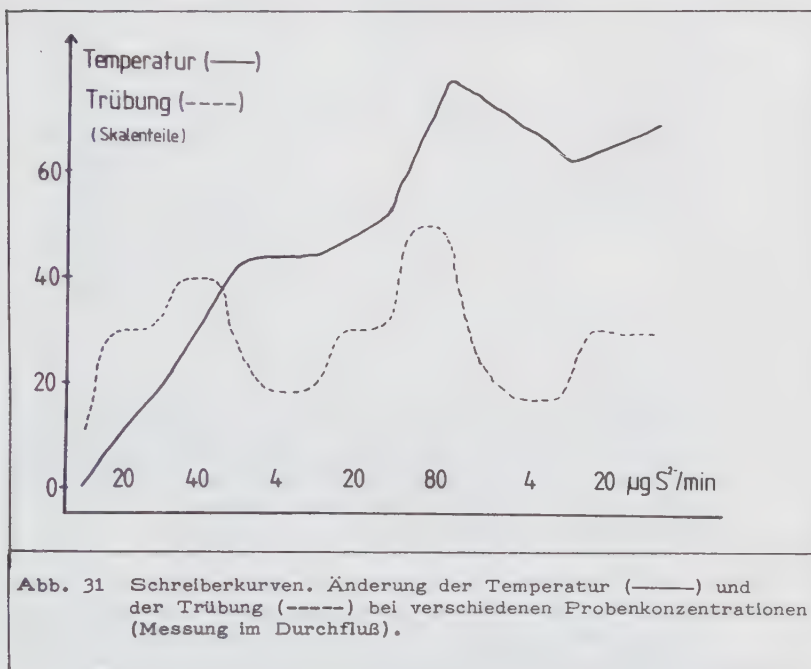
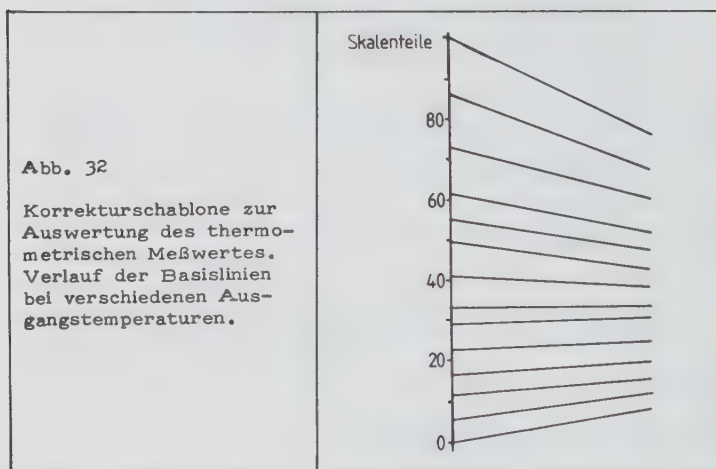


Abb. 31 Schreiberkurven. Änderung der Temperatur (—) und der Trübung (----) bei verschiedenen Probenkonzentrationen (Messung im Durchfluß).

Für die Temperaturmessung ergibt sich bei der kontinuierlichen Probenzufuhr ein kontinuierlicher Anstieg der Temperatur. Der Anstieg ist aber bei gleicher Katalysatorkonzentration um so geringer, je höher die Temperatur in der Küvette ist, d.h. je stärker die Wärmeabstrahlung an die Umgebung ist. Der Temperaturanstieg kann also nicht gegen eine Basislinie (Temperaturverlauf beim Blindwert) gemessen werden, sondern es gelten verschiedene Basislinien, je nach der gerade in der Küvette herrschenden Temperatur.

Die Basislinien für verschiedene Temperaturen wurden registriert und auf eine transparente Schablone gezeichnet (Abb. 32).

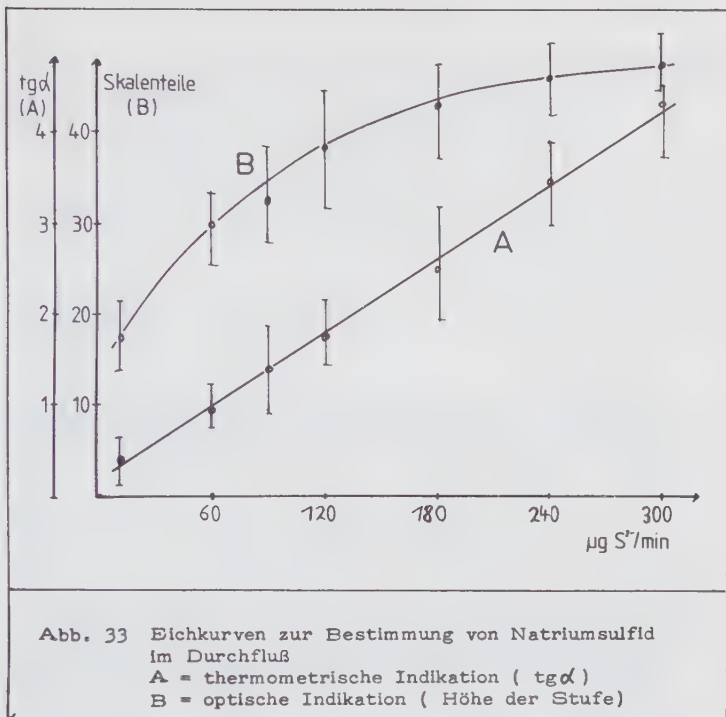


Diese Schablone wurde auf die Schreiberkurven gelegt und der Anstiegswinkel (α) der Temperatur wurde gegen die der Temperaturhöhe entsprechende Basislinie gemessen. Trotz dieser Korrektur waren die thermometrischen Meßwerte schlechter reproduzierbar, als die durch die optische Indikation gemessenen.

In einem Abstand von 5 min konnten die Probenkonzentrationen gewechselt werden. Die Ansprechzeit für die optische Indikation ist etwa 1 min.

Mit Natriumsulfid-Eichlösungen im Bereich von 30 - 300 $\mu\text{g S}^{2-}/100 \mu\text{l}$ wurden die in der Abb. 33 gezeigten Eichkurven erhalten. Die starke Steuerung der einzelnen Meßwerte ist für die Eichwerte angedeutet.

Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit mit der so weit entwickelten Durchfluß-Technik, wurden keine Bestimmungen unbekannter Proben ausgeführt.



In einer gleichzeitig in unserem Arbeitskreis durchgeführten Diplomarbeit hat G.Fritz (41) diese Durchflußmethode zur Bestimmung von Sulfiden mit thermometrischer und optischer Indikation weiter ausgebaut und so weit optimiert, daß für die Bestimmung von Katalysator-Proben die Reproduzierbarkeit gut genug war.

III THERMOMETRISCHE INDIKATION VON =====

REAKTIONEN MIT EINEM FESTEN PARTNER =====

ALLGEMEINER TEIL

1. Möglichkeiten zur Erhöhung des thermometrischen Meßwertes

Bei geringeren Reaktionsenthalpien, bzw. bei geringen Temperaturänderungen während einer chemischen Reaktion, oder auch bei geringen Konzentrationen der Reaktionspartner ergibt sich auch nur ein geringer Temperatur-Meßeffect.

Um in solchen Fällen trotzdem einen höheren Meßwert zu erhalten, gibt es drei Möglichkeiten :

- a) Die Wärmekapazität der Apparatur (Wasserwert) kann durch bessere Isolation und Verkleinerung der Geräte dem idealen adiabatischen Zustand angenähert werden.
- b) Die Empfindlichkeit der Temperatur-Meßeinrichtung kann , zumeist durch elektronische Verstärkung, erhöht werden.

Diese beiden Forderungen finden ihre Grenzen in den technischen Möglichkeiten der Wärmeisolierung, bzw. in der Leistung der Thermistoren und der nachgeschalteten Elektronik. Geräte, die Temperaturänderungen von $5 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ erfassen, sind im Handel (Fa. Tronac).

- c) Ebenfalls ein hoher thermischer Effect ergibt sich, wenn die chemische Reaktion, deren Verlauf thermometrisch verfolgt werden soll, mit hoher Konzentration der Reaktionspartner ausgeführt wird. Es wird dann viel Wärme produziert, die über wenig Lösungsvolumen verteilt wird.

Reaktionen in konzentrierten Lösungen bei Verfolgung des Reaktionsablaufes mit thermometrischer Indikation wurden kürzlich in der Literatur beschrieben (43, 42).

Diese letztgenannte Möglichkeit legt den Gedanken nahe, die Konzentration der Reaktionspartner immer weiter zu erhöhen, so daß sich logisch Reaktionen von festen Stoffen ergeben. Dann könnte die Reaktionswärme ohne "Verdünnung" durch ein Lösungsmittel gemessen werden.

Allerdings ergeben sich bei Reaktionen von festen Stoffen miteinander andere Probleme, auf die hier kurz eingegangen werden soll :

2. Zur Reaktion von festen Stoffen miteinander

Einige Reaktionen von Feststoffgemischen sind bekannt, jedoch werden diese nur in geringem Umfang für analytische Zwecke genutzt. (44, 45).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Vorversuche zu Reaktionen von Feststoffgemischen ausgeführt. Dabei sind exotherme, nicht katalysierte Reaktionssysteme untersucht worden, deren Verlauf thermometrisch (Temperatureffekt) registriert werden konnte.

Mischungen von Kaliumnitrat, Schwefel und Kohlenstoff (Schwarzpulver) , von Kaliumchlorat, Sand und Zucker und von Oxalsäure, Kaliumpermanganat und Aluminiumoxid wurden zur Reaktion gebracht.

Die Mischungen wurden jeweils auf einen großflächigen Thermistor (ITT/SEL:KE 222 W) gebracht und durch Berühren mit einem glühenden Draht wurde die Reaktion gestartet. Vom Startpunkt ausgehend wandert die Reaktion durch die gesamte Mischung.

Der Ablauf der Reaktion ist ungleichmässig, der gemessene Temperatureffekt (Anstieg der Temperatur mit der Reaktionszeit) ist wohl dadurch schlecht reproduzierbar.

Ein gleichmäßiger Start der Reaktion in der Feststoffmischung könnte erreicht werden, wenn zB. durch eine langsame gleichmäßige Temperaturerhöhung (eventuell in einer DTA-Apparatur) an jeder Stelle der Mischung die zum Start nötige Temperatur gleichzeitig erreicht würde.

Für den besonders interessanten Fall einer katalysierten Reaktion fester Stoffe miteinander wurde im Rahmen dieser Vorversuche kein Beispiel gefunden.

3. Reaktionen mit einem gelösten und einem festen Partner

Ein Kompromiß zwischen den Feststoffreaktionen einerseits und den Reaktionen in Lösung andererseits ist der Fall, daß einer der reagierenden Stoffe in Lösung, der andere als Feststoff eingesetzt wird.

Für die praktische Analyse ist dieses Vorgehen interessant, weil einerseits Probelösungen mit festen Reagenzien, andererseits feste Proben (zB. fixiert auf Filterpapier) direkt mit Reagenslösungen versetzt werden können.

Die Thermometrie ist hier für die Meßwert-erfassung besonders geeignet, denn das Reaktionssystem, in dem der Ablauf der Reaktion verfolgt werden soll kann entweder eine Suspension, oder sogar ein nasses Pulver sein. Auch eine Reaktion an der Grenzfläche ist ausführbar.

Andere Indikationsmethoden als die Thermometrie benötigen wohl in den meisten Fällen eine homogene und verdünnte Lösung zur Meßwerterfassung.

Allgemein können für die thermometrische Indikation alle Vorgänge zwischen einem Feststoff und einer Lösung verwendet werden, die mit einem Temperatureffekt verbunden sind.

Die wichtigsten Vorgänge sind:

a) Lösungswärmen

Diese thermischen Effekte können zur Bestimmung der Menge an Lösungsmittel oder an Feststoff verwendet werden.

Lösungswärmen sind bei allen hier beschriebenen Beispielen als Begleiteffekte vorhanden. Auf das Löseverhalten von Feststoffmischungen wird gesondert eingegangen (vgl. Seite 69).

b) Nicht katalysierte Reaktionen

Hier bietet sich eine Vielfalt von Möglichkeiten (zB. auch die enthalpimetrische Titration). Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Gebiet jedoch nicht behandelt.

Sicherlich ist aber bei den hier verwendeten katalysierten Reaktionen auch ein unkatalysierter Anteil vorhanden.

c) Katalysierte Reaktionen

Bei exothermen katalysierten Reaktionen ist mit geringen Mengen an Katalysator ein hoher Wärmeumsatz zu erreichen. Alle Vorteile der katalytisch kinetischen Analysenmethoden (vgl. Seite 4) gelten auch, wenn ein Teil der reagierenden Stoffe als Feststoff eingesetzt wird.

Beispiele katalysierter Reaktionen werden in dieser Arbeit in zwei Varianten mit verschiedenen Arbeitstechniken beschrieben.

4. Ausführungsformen für katalytisch kinetische

Bestimmungen mit gelösten und festen Partnern

Prinzipiell kann von den reagierenden Stoffen der Katalysator oder die Reagenzien (der Indikatorreaktion) als Feststoff eingesetzt werden. Diese beiden Möglichkeiten werden hier getrennt mit folgenden Ausführungsformen untersucht:

1. Die Katalysatorprobe liegt gelöst, die Reagenzien als Feststoffmischung vor

- a) Die Katalysatorprobe ist in einem geeigneten Medium gelöst. Die Lösung wird in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und eine definierte Menge an fester Reagensmischung wird hinzugegeben. Der durch die Reaktion verursachte Temperaturanstieg wird verfolgt.

Bei den folgenden Arbeitstechniken kann im Gegensatz zu a) das verwendete Volumen an Katalysatorlösung die Menge an eingesetzter Reagensmischung nicht lösen.

- b) Die Reagensmischung befindet sich in einem kleinen PVC-Becher, der gedreht wird. Der Thermistor taucht in die Mischung ein und wirkt dabei als Rührer (umgekehrte Rührung). Eine kleine Menge an Katalysatorprobelösung wird zur Mischung pipettiert.
 - c) Auf einer PVC-Platte sind Bohrungen angeordnet, in denen die Reagensmischung vorgelegt wird. Der Thermistor taucht in die Mischung ein, gerührt wird nicht. Die Katalysator-Probelösung wird zum Start der Reaktion hinzugegeben.
 - d) Die Reagensmischung wird zu einer Tablette gepresst. In die Mitte jeder Tablette wird eine Bohrung geführt. Der Thermistor befindet sich in dieser Bohrung, in die auch die Katalysator-Probelösung gegeben wird. Die Reagensmischung bildet so selbst das Reaktionsgefäß.
2. Der Katalysator befindet sich in fester (löslicher oder oder unlöslicher) Form auf einem Träger und die Reagenslösung wird hinzugegeben.

Für diesen Fall werden Beispiele beschrieben, bei denen der Katalysator auf einen Träger aufgebracht wurde.

Die Messung des Temperatureffektes geschieht dann immer so, daß der Thermistor Kontakt mit der Oberfläche des Trägers hat (durch aufsetzen). Ein Tropfen der Reagenslösung wird dann so auf den Träger gegeben, daß er den Thermistor umgibt. Durch den Kontakt der Reagenslösung mit dem Katalysator wird die Reaktion gestartet. Die Reaktionswärme verteilt sich über den Reagentropfen und wird mit dem Thermistor gemessen.

Als Trägermaterial sind viele verschiedene Möglichkeiten denkbar. Hier werden einige diskutiert und nur zwei Ausführungen benutzt.

Wird diese Arbeitstechnik für ein praktisches Analysenproblem verwendet, so ist das Trägermaterial wohl durch die Technik der Probenahme bzw. Probenvorbereitung bestimmt.

Die Registrierung und Auswertung der thermischen Effekte erfolgt im wesentlichen so, wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde. (Im folgenden Abschnitt werden die Reaktionen nur thermometrisch indiziert);
(Zu den Methoden der Auswertung siehe Seite 8).

A ALLGEMEINE UNTERSUCHUNGEN ZUM
VERHALTEN VON MISCHUNGEN FESTER STOFFE

Wird eine feste lösliche Substanz in Wasser gebracht, so ist der physikalische Vorgang des Lösens mit einem Wärmeeffekt (Lösungs-Enthalpie) verbunden. (46). Die Art der Temperaturänderung dabei hängt ab von der Menge der sich lösenden Substanz und von der Geschwindigkeit des Lösevorganges . Für einen bestimmten Stoff und ein bestimmtes Lösungsmittel wird die Lösegeschwindigkeit durch die Löslichkeit, durch die Konvektion der Lösung und durch die Oberflächenstruktur des festen Stoffes (Korngröße usw) beeinflusst. Auch chemische Reaktionen mit dem Lösungsmittel können thermische Effekte bewirken.

Für die Reproduzierbarkeit der Lösevorgänge erweist sich eine "Verdünnung" der festen Stoffe mit inerten festen Zusatzstoffen als vorteilhaft. Diese Zusätze verbessern gleichzeitig die Dosierbarkeit (mehr Volumen) und die Fließfähigkeit der Feststoffmischungen. Auch eine zu heftige Reaktion in der Feststoffmischung kann durch das "Verdünnen" gezielt verlangsamt werden. Dies ist besonders dann nötig, wenn mehr Volumen an Feststoffmischung verwendet wird als an Lösungsmittel.

Werden feste Reagensmischungen für analytische Bestimmungen verwendet, so sind als Mischungszusätze alle jene Stoffe geeignet, welche das Reaktionssystem (auf dem die Bestimmungsmethode basiert) oder den Meßwert (durch eigene thermische Effekte) nicht stören.

Es wurden hier solche Zusatzstoffe untersucht, die leicht zugänglich sind (Seesand, Quarzsand, Aluminiumoxid) oder die als Tablettenzusätze in der Galenik verwendet werden (Zellulosepulver, Kieselgur, Stärke, Kieselgel).

Die nötigen Eigenschaften (gute Fließfähigkeit, leichte Benetzbarkeit und ein möglichst geringer thermischer Effekt bei der Zugabe von Wasser) wurden von Seesand, Aluminiumoxid und Kieselgel gut erfüllt.

Unter Umständen kann auch ein löslicher Stoff, der selbst eine Lösungswärme zeigt, als Verdünnungszusatz geeignet sein, nämlich dann, wenn der thermische Effekt durch diesen Stoff die Lösungswärme der Reagensmischung kompensieren kann.

Bei einem Beispiel (Jod-Azid-Reagensmischung, vgl. Seite 102) wird diese Möglichkeit genutzt.

Die thermischen Effekte beim Lösen eines Stoffes können auch direkt analytisch zu seiner Bestimmung verwendet werden. Dabei kann mit dem Lösungsmittel auch eine Reaktion stattfinden.

So ist zB. Calciumoxid neben Calciumhydroxid durch Wasserzusatz thermometrisch bestimmt worden (47).

In dieser Arbeit wird für Bodenproben unter anderem der thermische Effekt beim Lösen in Wasser, Säuren und Lauge zu ihrer Charakterisierung herangezogen (vgl. Seite 130).

Lösungsenthalpien verschiedener Stoffe sind in der Literatur tabellarisch erfaßt .(48).

Jedoch wird in diesen Tabellen der Zeitfaktor beim Lösevorgang nicht durch die Gesamtenthalpie berücksichtigt (bei den hier verwendeten Techniken wird der Temperaturverlauf gegen die Zeit gemessen).

Daher wurden einige interessierende Feststoffe (je 0,2 ml als Pulver) in einer Lochplatte (vgl. Seite 82) mit je 200 μ l dest. Wasser versetzt. Mit einem Thermistor, der in das Pulver eintaucht, und der nachgeschalteten Meßwertregistrierung wird der thermische Effekt gemessen (zur Arbeitstechnik vgl. später).

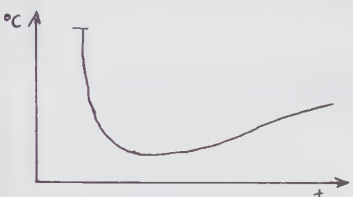
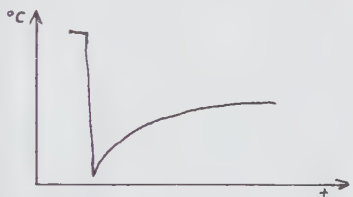
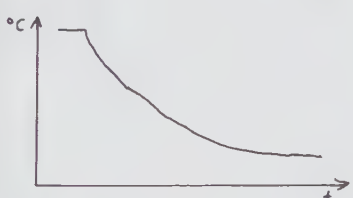
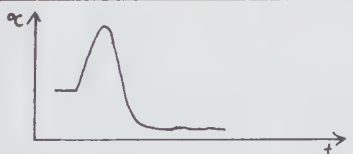
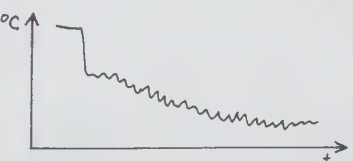
Der Temperaturverlauf mit der Lösezeit zeigt verschiedene sich wiederholende Kurvenformen.

In der Tabelle 9 ist eine Übersicht zu den Kurvenformen mit einigen Beispielen zusammengestellt.

Als Maß für den thermischen Effekt wurde jeweils die maximale Temperaturänderung bezogen auf die Temperatur des zugegebenen Wassers ausgewertet (in mV).

In der Tabelle 10 sind die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt. Die Stoffe wurden nach abnehmendem thermischen Effekt beim Lösen geordnet.

Tabelle 9 Charakteristische Kurvenformen beim Lösen anorganischer Stoffe
(Änderung der Temperatur(°C) mit der Zeit (t))

Kurvenform	Erwärmung (+) Abkühlung (-)	Stoff
	-	K_2CrO_4 $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ NH_4Cl $N_2H_4 \cdot 2 HCl$ $CaCl_2$ Ascorbinsäure KBr $NaHCO_3$ KJ $AgNO_3$
	+	$LiSO_4$ $SnCl_2$ Na-oxalat
	-	$KBrO_3$ $K_2Cr_2O_7$ KCl K-Na-Tartrat $Na_2S_2O_3$
	+	$Na_2S_2O_3$ NaOH Na-acetat
	-	KJO_3 $KMnO_4$ NH_4NO_3 $N_2H_4 \cdot 2 H_2SO_4$ $KSCN$ Na-citrat Na -perborat
		$FeCl_3$
	-	$NaCl$
	-	$K_2S_2O_8$ $CaSO_4$
	+	Na_2CO_3

Die Ursachen der Kurvenformen und die analytische Verwertung der Information aus den Kurvenformen wurde nicht weiter untersucht.

Tabelle 10 Lösungswärmen anorganischer Stoffe

Stoff	mV	°C	Stoff	mV	°C
NaOH	+ 600	+ 80,0	$N_2H_4 \cdot 2 HCl$	- 25	- 3,3
K_2CO_3	+ 200	+ 27,0	$K_2Cr_2O_7$	- 28	- 3,7
Na_2CO_3	+ 90	+ 12,0	K_2CrO_4	- 30	- 4,0
LiCl	+ 80	+ 10,5	NaHCO ₃	- 32	- 4,3
Na-acetat	+ 70	+ 9,5	$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	- 33	- 4,4
KOH	+ 70	+ 9,5	Na-perborat	- 38	- 5,0
NaJ	+ 46	+ 6,0	Ascorbinsäure	- 38	- 5,0
Na_2SO_3	+ 42	+ 5,5	AgNO ₃	- 50	- 6,7
Li_2SO_4	+ 22	+ 3,3	$NaJO_4$	- 50	- 6,7
As_2O_3	+ 20	+ 2,5	KJ	- 55	- 7,3
$(FeCl_3)^*$	+ 16	+ 2,0	KCl	- 68	- 9,0
$Ce(SO_4)_2$	+ 4	+ 0,5	$K_2S_2O_5$	- 70	- 9,3
Seesand	0	0	$SnCl_2$	- 74	- 10,0
Kieselgel	0	0	NaNO ₃	- 80	- 10,5
Al_2O_3	0	0	$Na_2S_2O_3$	- 80	- 10,5
KMnO ₄	- 4	- 0,5	NH_4Cl	- 80	- 10,5
Na-oxalat	- 4	- 0,5	K-Na-Tartrat	- 80	- 10,5
CaSO ₄	- 10	- 1,5	NaN ₃	- 80	- 10,5
KJO ₃	- 10	- 1,5	NaBrO ₃	- 80	- 10,5
Na-citrat	- 15	- 2,0	NaNO ₂	- 88	- 11,7
ADTA (III)	- 15	- 2,0	KSCN	- 90	- 12,0
$N_2H_4 \cdot 2 H_2O$	- 15	- 2,0	KBr	- 120	- 16,0
KBrO ₃	- 20	- 2,5			
NaCl	- 20	- 2,5			
$K_2S_2O_8$	- 20	- 2,5			

* besonderer Kurvenverlauf
vgl. Tab. 9

B BESCHREIBUNG DER ARBEITSTECHNIKEN

1. Katalysator gelöst, Reagenzien fest.

a) Die Verwendung von wenig Feststoffmischung und viel Katalysatorlösung

Ein Teil der reagierenden Substanzen (hier der Katalysator) wird als Lösung im Reaktionsansatz vorgelegt. Der andere Teil (hier Reagenzien) wird in fester Form als Pulvermischung zum Reaktionsansatz hinzugegeben.

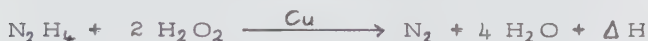
Verglichen mit der Menge der Lösung (8 ml) wird wenig Feststoffmischung (ca 0,5g) verwendet, so daß sich im Verlauf der Reaktion die festen Reaktionspartner auflösen können.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß eine gegebene zu bestimmende Katalysator-Probemenge nicht durch die Reagenslösung verdünnt werden muß. Ein weiterer Vorteil besteht in der Haltbarkeit der Reagensmischung, denn in dem trockenen Pulver kann keine unkatalysierte Reaktion ablaufen.

DIE BESTIMMUNG VON KUPFER

Diese Arbeitstechnik soll am Beispiel einer Bestimmung von Kupfer beschrieben werden:

Kupfer katalysiert die Reaktion von Hydrazin mit Peroxiden (zB. Wasserstoffperoxid) (49,50,51).



Diese Reaktion ist exotherm und ihr Verlauf kann thermometrisch registriert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Katalysatorkonzentration (vgl. auch Seite 4).

Sowohl Hydrazin als auch Wasserstoffperoxid sind selbst nur in Lösung zu verwenden. Für diese Technik muß ein festes Hydrazinsalz (Hydrazin-Hydrochlorid oder Hydrazinsulfat) mit einem festen Peroxid als Reaktionspartner eingesetzt werden.

Als feste Peroxide wurden Perborat, Natriumperoxid und Kaliumperoxodisulfat geprüft. Als günstige Kombination erwies sich eine Mischung von Kaliumperoxodisulfat mit Hydrazinsulfat.

Zur Verdünnung der Reagenzien und zur Verbesserung der Fließfähigkeit wurde zuerst nur Seesand, dann vorteilhafter Seesand und Kieselgel verwendet. Diese Zusätze beeinträchtigen die Messungen nicht.

Messanordnung

Abb. 34 zeigt eine schematische Ansicht der Versuchsanordnung. Die Reaktion wird in Reaktionsgefäßen (a) ausgeführt, wie sie schon zuvor beschrieben wurden (vgl. Seite 14).

Ein motorgetriebener Glasrührstab (b) und ein Glasrohr (c) als Halterung des Thermistors tauchen in die Lösung.

Die Widerstandsänderung des Thermistors wird mit einer Wheatstoneschen Brücke (vgl. Abb. 6, Seite 17) in eine Spannungsänderung umgewandelt, die dann mit einem Kompensationsschreiber (Metrawatt RE 541) einkanalig gegen die Reaktionszeit registriert wird.

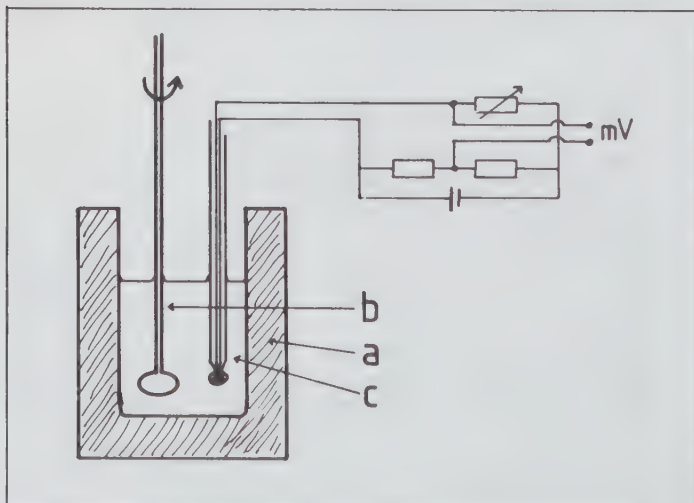
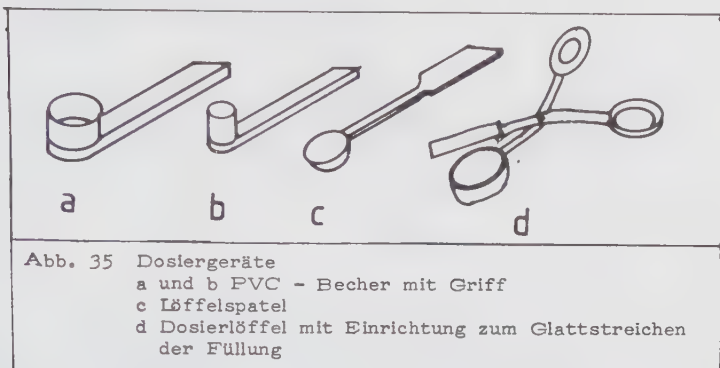


Abb. 34 Schematische Darstellung der Apparatur zur thermometrischen Indikation. Die Schaltung der Wheatstoneschen Brücke ist angedeutet. Bezeichnungen siehe Text.

Zum Dosieren der festen Reagensmischung wurden zunächst verschiedene Meßbecher (Abb. 35) verwendet.



Vergleichsmessungen ergaben, daß die Reproduzierbarkeit der Dosierung weniger von dem verwendeten Dosiergerät als von der Fließfähigkeit der Mischung abhängt.

Bei dieser Kupferbestimmung wurde die Reagensmischung mit dem PVC-Löffel (Abb 35, a) dosiert. Durch wiegen (15 mal) wurde das Gewicht der einzelnen dosierten Menge mit $0,45 \pm 0,03$ g bestimmt.

Ausführung der Bestimmung von Kupfer

Zur Bereitung der Reagensmischung werden 6 g Kaliumperoxodisulfat , 4 g Hydrazinsulfat, 15 g Seesand und 5 g Kieselgel intensiv (15 min schütteln) vermengt. Die Mischung ist dann gebrauchsfertig, sie hält sich mindesten 30 Tage ohne erkennbare Veränderung.

Als Reaktionsansatz werden im Reaktionsgefäß 6 ml einer Kupferacetatlösung (die 50 - 500 ng Cu enthielt) mit 2 ml einer 2 N Ammoniaklösung versetzt. Nach dem Start des Schreibers und des Rührers wird mit dem Dosierlöffel die (immer gleiche) Menge von 0,45 g Reagenspulver in die Lösung gegeben.

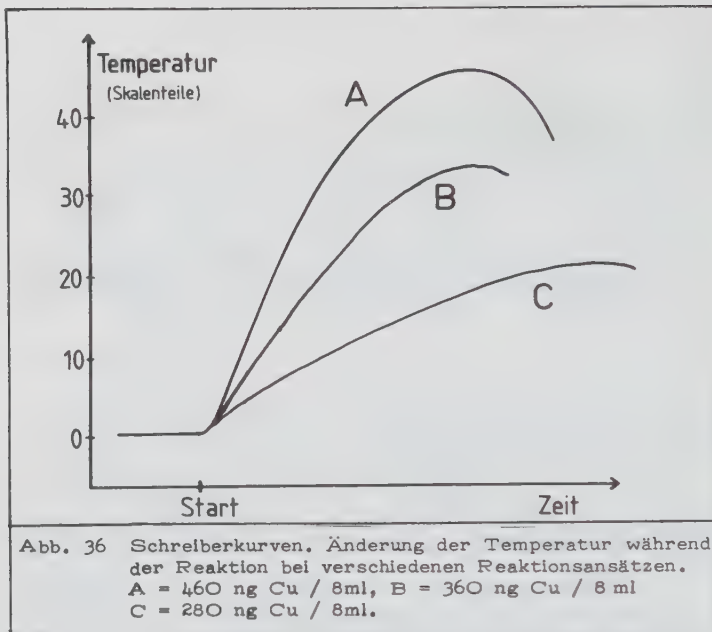


Abb. 36 zeigt Beispiele solcher Schreiberkurven.

Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit für die Katalysatorkonzentration wurde die maximale Höhe des Temperaturanstiegs aus dem Schreiberdiagramm ausgewertet.

Ergebnisse

Abb. 37 zeigt die mit Kupfer-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 50 - 500 ng Cu/8 ml erhaltene Eichkurve. Als Eichwert wurde der Mittelwert aus jeweils drei Einzelmessungen gebildet.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Kupferproben zeigt die Tabelle 11. (Die Probenwerte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen).

Bei der Messung ist die zu bestimmende Kupfermenge in 8 ml Lösung enthalten. Daher wird in Abb.37 und Tabelle 11 die Konzentrationsangabe auf dieses Volumen bezogen.

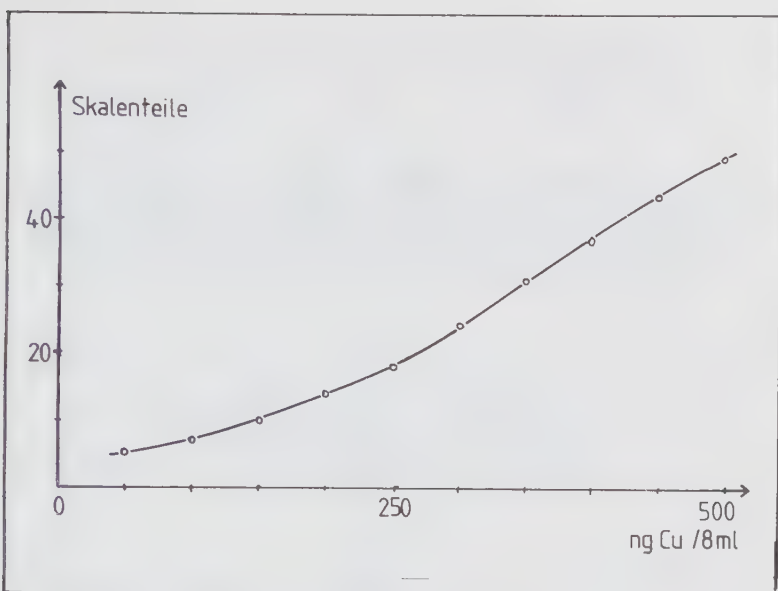


Abb. 37 Eichkurve zur Bestimmung von Kupfer

Tabelle 11 Bestimmung von Kupfer
Alle Werte in ng Cu / 8ml

gegeben	50,0	101,5	139,0	189,0	234,0	264,0	282,8	359,4	401,6	495,3
gefunden	57,8	86,0	137,5	156,3	195,5	243,8	290,0	373,5	381,3	481,3

Es sei noch darauf hingewiesen, daß alternativ zur Zugabe von Ammoniak zur Katalysatorlösung hier auch festes Ammoniumkarbonat zur festen Reagensmischung gegeben werden kann.

Für diese Arbeitstechnik wurden keine weiteren Bestimmungen ausgeführt. Trotzdem ist anzunehmen, daß die im Folgenden beschriebenen Reaktionssysteme auch mit dieser Technik auszuführen sind.

b) Rotierendes Reaktionsgefäß mit Mischung
der Reaktanden

Bei dieser Arbeitstechnik wird viel Reagensmischung verglichen mit der Menge an Katalysator-Probeförderung verwendet. Das Lösungsmittel kann die Reagensmenge nicht lösen, so daß die Reaktion in einem "Brei" abläuft.

Bei thermometrisch indizierten Reaktionen in Lösung war das Rühren der Lösung, dh. die homogene Verteilung der entstandenen Wärme sehr wichtig.

Also war die Schlußfolgerung naheliegend, daß auch bei dieser Technik gerührt werden müsse.

Für die apparative Ausführung wurde das umgekehrte Rühren nach Ballczo gewählt (52) .

Messanordnung

Abb. 38 zeigt schematisch die Apparatur mit dem Reaktionsgefäß (a) und der drehbaren Halterung (b) (beides geeignete Plastikdeckel). Das Getriebe (d) und der Motor (e) dienen zum Antrieb der Drehachse, die von Kugellagern(c) gehalten wird. Rührer ist der Thermistor (f) selbst.

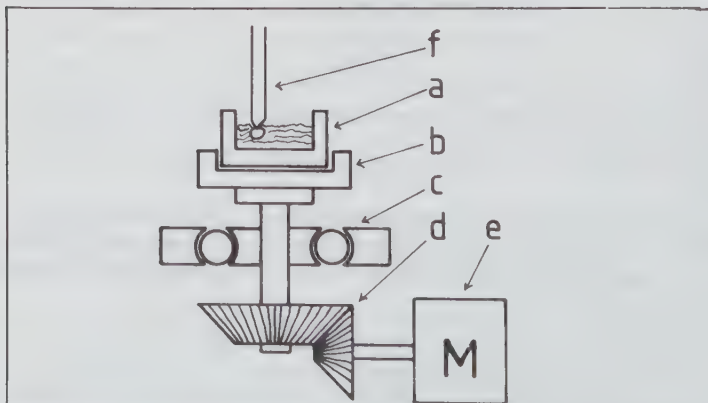
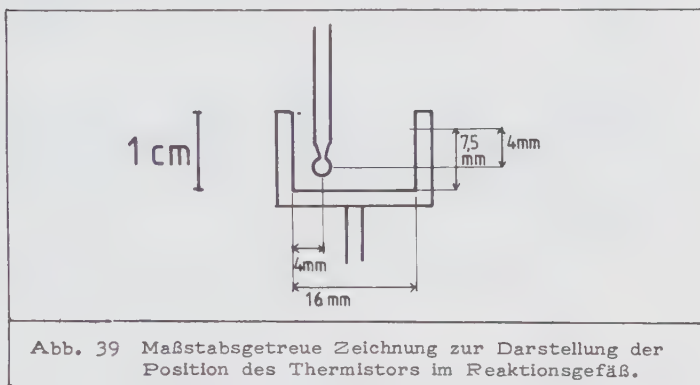


Abb. 38 Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung im rotierenden Reaktionsgefäß. Bezeichnungen siehe Text.

Die Reagensmischung füllt das Reaktionsgefäß (2 ml Volumen) etwa halb. Zur Mischung werden 0,5 ml Katalysator-Probeflösung hinzugegeben, so daß sich ein dünner Brei bildet, der das Gefäß etwa zu $\frac{3}{4}$ füllt.

Die Position des eingetauchten Thermistors ist in der Abb. 39 im richtigen Größenverhältnis skizziert. Als Drehgeschwindigkeit sind etwa 60 Upm günstig, schnelleres Rühren bewirkt, daß der Thermistor nicht mehr gut vom Reaktionsbrei umgeben ist.



DIE BESTIMMUNG VON EISEN(III)

Zur Beschreibung dieser Technik wurde als Beispiel der durch den Eisen(III)-Triäthylentetraminkomplex katalysierte Zerfall von Wasserstoffperoxid gewählt. Dieses Reaktionssystem wurde bereits für die Methode der Doppelindikation (Seite 13) verwendet. Statt Wasserstoffperoxid wird bei dieser Technik als Feststoff Natriumperborat eingesetzt, welches hier den gleichen chemischen Zweck erfüllt.

Ausführung der Bestimmung von Eisen (III)

Von der vorbereiteten Reaktionsmischung (Natriumperborat, Kieselgel und Seesand in Volumenverhältnis 2 : 2 : 1 gemischt) werden 0,45 g (Dosierlöffel Abb. 35, a) in das Reaktionsgefäß gegeben.

Der Thermistor wird in die Feststoffmischung eingetaucht und die Rührung eingeschaltet.

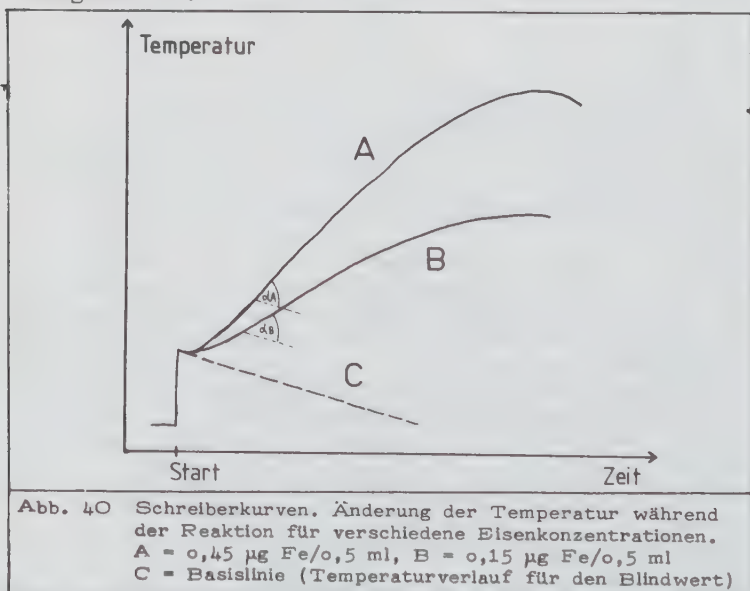
Zur Bereitung der Katalysatorlösung wird 1 ml einer Eich- oder Probelösung von Eisen(III)chlorid mit 0,2 ml Triäthylentetramin (10%ig in dest. Wasser) und 0,1 ml 2 N Ammoniak versetzt.

Von dieser Lösung werden 0,5 ml auf die Reagensmischung pipettiert.

Gleichzeitig wird der Schreiber gestartet, mit dem der Temperaturanstieg gegen die Reaktionszeit registriert wird.

Abb. 40 zeigt Beispiele solcher Schreiberkurven.

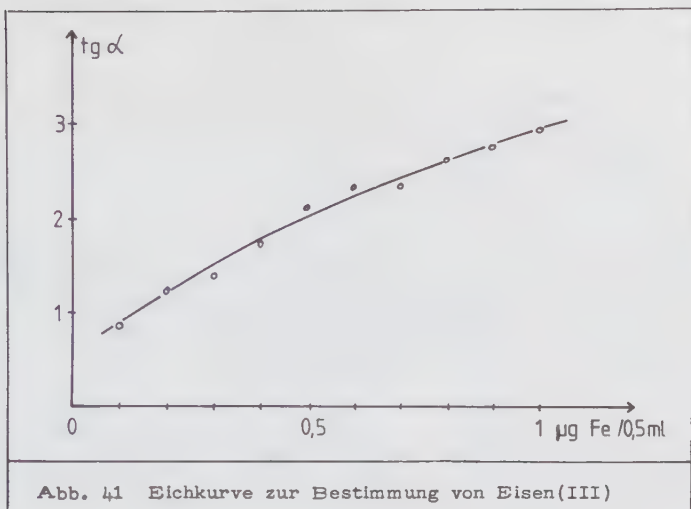
Als Maß für die Katalysatorkonzentration wird die Steigung der Temperaturkurve ($\operatorname{tg} \alpha$) gewählt. Aus dem Schreiberdiagramm wird der Anstiegswinkel α der Meßkurve gegen die Temperaturkurve für den Blindwert (Statt Eisenlösung nur dest. Wasser, Abb. 40, Kurve C) ausgewertet.



Ergebnisse

Die in Abb. 41 gezeigte Eichkurve wurde mit Eisen(III)-Lösungen erhalten, die in dem zur Messung verwendeten Volumen von 0,5 ml 0,1 - 1 μg Fe enthielten.

In der zur Bereitung des Ansatzes verwendeten Probelösung (1 ml) waren 0,26 - 2,6 μg Fe enthalten.



Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Eisen(III)proben zeigt die Tabelle 12 .

Tabelle 12 Bestimmung von Eisen (III)										
Alle Werte in $\mu\text{g Fe}^{3+}/0,5 \text{ ml}$										
gegeben	0,10	0,18	0,38	0,40	0,55	0,65	0,72	0,80	0,82	0,98
gefunden	0,12	0,20	0,40	0,40	0,48	0,61	0,75	0,84	0,79	1,00

Verglichen mit den anderen Arbeitstechniken, die hier für diese Analysenmethode beschrieben werden, ist der instrumentelle Aufwand bei dieser Dreheinrichtung relativ hoch. Daher wurden mit dieser Technik keine weiteren Bestimmungen mit anderen Reaktionssystemen - dies ist wohl prinzipiell möglich - ausgeführt.

c) Verwendung einer festen Reagensmischung
in der Lochplatte

Bei dieser Arbeitstechnik ruht die feste Reagensmischung, eine Wärmeverteilung durch Rühren entfällt. Dadurch vereinfacht sich die apparative Anordnung erheblich, allerdings etwas zu Ungunsten der Reproduzierbarkeit der einzelnen Meßwerte.

Die Anforderungen an die feste Reagensmischung sind die gleichen, wie bei den beiden zuvor beschriebenen Ausfüh-
rungstechniken (Zugabe von fester Reagensmischung zur Katalysatorlösung und Messung im rotierenden Reaktionsgefäß).

Zusammengefaßt sind die wesentlichen Anforderungen folgende:

1. Gute und feine Verteilung der Mischungspartner
2. Gute Fließfähigkeit der Feststoffmischung
3. Inaktiver fester Mischungszusatz
4. Haltbarkeit und Lagerfähigkeit der Mischung
5. Keine thermischen Effekte bei Zugabe der Probelösung

Messanordnung für die Lochplatten-Technik

Bei dieser Arbeitstechnik bestehen die Reaktionsgefäße aus Bohrungen in einer Lochplatte aus PVC.

Abb. 42 zeigt die auf einer Platte (a) angeordneten 24 Bohrungen ($\varnothing = 8$ mm, Tiefe = 7,5 bzw. 9 mm). Die Bohrungen fassen jeweils ein Volumen von 0,2 ml.

Die PVC-Platte wird von einer Flexiglasplatte (b) mit ebenfalls 24 Löchern, die den Bohrungen der PVC-Platte entsprechend angeordnet sind, und deren Durchmesser größer ist (16 mm), abgedeckt. Die beiden Platten sind mit Steckstiften (c) fest zu verbinden.

Durch die obere Platte erhält jedes Reaktionsgefäß (Bohrung der PVC-Platte) einen hohen Rand.

Dieser ist nötig, um ein Verspritzen der Lösung bei einer oft heftigen Reaktion zu verhindern, und um einen Luftzug über der Öffnung (Abkühlungseffekte) zu verringern.

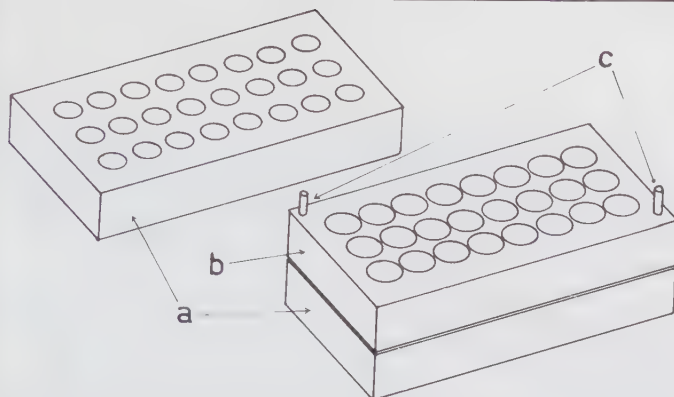


Abb. 42 Schematische Darstellung der Lochplatten

a = PVC Grundplatte, b = Plexiglasabdeckung,
c = Steckstifte zur Verbindung beider Platten.

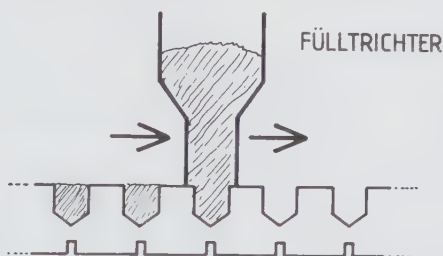


Abb. 43 Schematische Darstellung des Füllvorganges.
Der Trichter wird leicht über die Bohrungen geschoben.

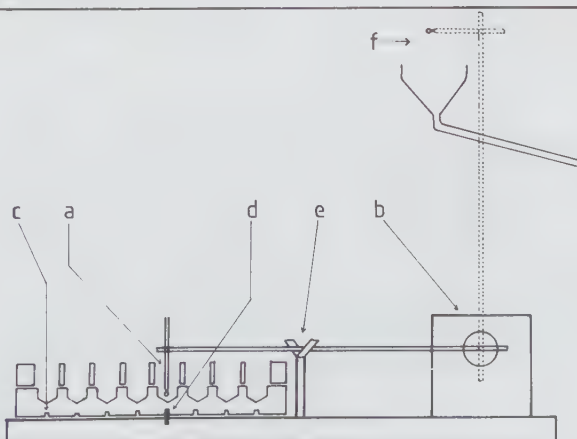


Abb. 44 Schematische Ansicht der Apparatur zur Messung
mit der Lochplattentechnik. Bezeichnungen siehe Text.

Genügt der hohe Rand für diese Zwecke nicht, so können die oberen Öffnungen der Plexiglasplatte zusätzlich mit nicht elastischem Cellophan oder Tesafilm abgedeckt werden. Der Thermistor und die Pipette zum Zugeben der Probelösung können diese Folie dann leicht durchstechen.

Die Reagensmischung wird mit einem Fülltrichter (Abb. 43) durch langsames Überstreichen der Bohrungen in der PVC-Platte gefüllt (also ohne Abdeckung durch die Plexiglasplatte). Andere Fülltechniken, wie z.B. das Verstreichen einer Schüttung können zu einer geringen aber deutlichen Entmischung der Feststoffmischung führen. Die Füllung einer Platte (24 Reaktionsansätze) dauert etwa eine Minute.

Zur Durchführung einer größeren Zahl von Analysen war es bequem eine Apparatur anzuwenden, diese ist in der Abb. 44 schematisch dargestellt. Der Thermistor (a) taucht mit Hilfe einer motorgetriebenen Hebevorrichtung (b) in die Mitte der Bohrung, definiert tief, in die Feststoffmischung ein. Für die Mittenjustierung des Thermistors sind an der Unterseite der PVC-Platte Justierbohrungen(c) angebracht. Ein Justierstift (d) auf der Grundplatte der Apparatur, welcher der Lage des Thermistors entspricht, hält die jeweils benötigte Bohrung in einer festen, bestimmten Position, so daß der Thermistor in die Mitte der Bohrung trifft. Die Eintauchtiefe des Thermistors wird durch die Höhe der Auflagestütze (e) des Hebearmes bestimmt.

Das Foto, Abb. 45, zeigt die gesamte Ansicht der Apparatur.

Die Probelösung (Katalysator) wird mit Hilfe einer Eppendorfpipette an die Eintauchstelle des Thermistors auf die Oberseite der Pulvermischung gegeben. Es soll dabei so wenig Lösung verwendet werden, daß nichts über den Rand der Bohrungen der PVC-Platte läuft (weniger als 250 µl) und so viel, daß die Pulvermischung gut durchfeuchtet wird (mehr als 100 µl). Bei den beschriebenen Bestimmungen wurden immer 150 µl oder 200 µl Gesamtlösung (Probe und eventuelle Zusätze) zur Reagensmischung gegeben.

Dadurch, daß die Reaktionsteilnehmer als Lösung und als Feststoffmischung zusammengebracht werden, wird die Reaktion gestartet.

Der thermische Effekt bei der Reaktion - hier wurden nur exotherme, meist katalysierte Reaktionen verwendet - wird mit dem Thermistor erfaßt und nach der üblichen Meßwertwandlung (Wheatstonesche Brücke) mit einem Kompensationsschreiber gegen die Reaktionszeit registriert.

Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann entweder die Steigung des Temperaturanstiegs mit der Zeit, oder die maximale Höhe des Temperaturanstiegs aus dem Schreiberdiagramm graphisch ausgewertet; letzteres ist bei schnell ablaufenden Reaktionen (zB. bei der Jod-Azid-Reaktion, vgl. Seite 102) besser.

Nach jeder Messung wird der Thermistor mit der Hebevorrichtung in die Waschstellung gebracht (vgl. Abb. 44, f) mit dest. Wasser gespült und mit Zellstoff getrocknet. Nach dem Unsetzen der Lochplatte (neue Bohrung mit frischem Ansatz) kann die nächste Messung beginnen. Zwischen den Meßzeiten benötigt man so nur etwa 15 sec, um einen neuen Ansatz vorzubereiten. Diese einfache Arbeitstechnik ist also auch sehr schnell.

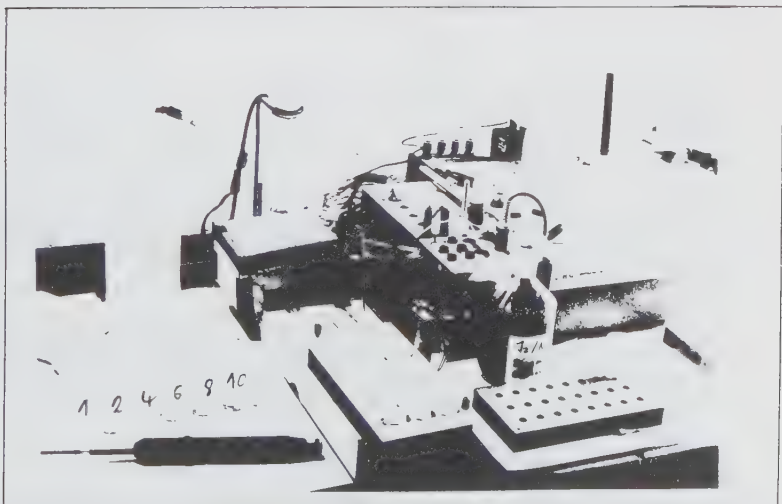


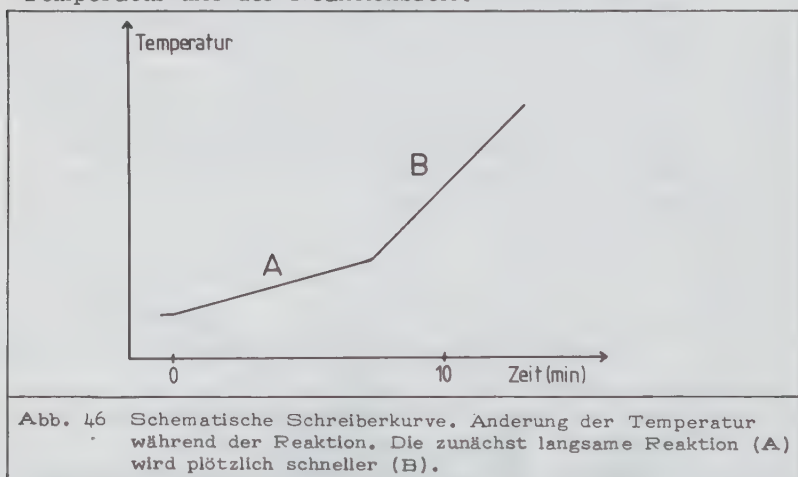
Abb. 45 Ansicht des Meßplatzes
Der Hebearm mit dem Thermistor ist aus der Lochplatte herausgehoben.

Als Beispiele für diese Arbeitstechnik werden im Folgenden Bestimmungen mit zwei verschiedenen Reagensmischungen beschrieben.

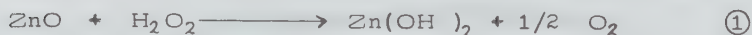
Bestimmungen mit Zink und Wasserstoffperoxid als Reagenzien.

Bringt man Zinkmetall in eine Lösung von Wasserstoffperoxid, so ist zunächst eine langsame Erwärmung zu beobachten, die nach einiger Zeit plötzlich sehr heftig wird (thermometrisch zu verfolgen).

Abb. 46 zeigt schematisch die Veränderung der Temperatur mit der Reaktionszeit.

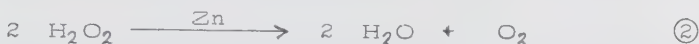


In der Literatur wird beschrieben, daß das Zink zunächst oberflächlich durch eine Oxidhaut für die Reaktion mit Wasserstoffperoxid passiviert ist (53, 54). Die Oxidhaut reagiert aber selbst mit Wasserstoffperoxid:



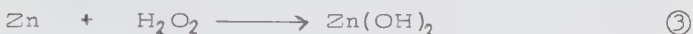
Diese Reaktion scheint während der Zeit abzulaufen, in der die nur langsame Temperaturerhöhung zu messen ist (Abb. 46, Kurventeil A).

Das gebildete Zinkhydroxid behindert dann anscheinend die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Zinkmetall nicht mehr, Zink ist dann also für die katalysierte Reaktion "aktiviert".



Diese Reaktion bedingt dann wohl den schnelleren Temperaturanstieg (Abb. 46 , Kurventeil B).

Auch eine nicht katalysierte Reaktion von Zink mit Wasserstoffperoxid kann ablaufen :



Diese Reaktion (3) spielt vermutlich eine untergeordnete Rolle, da sich auch nach längerer Zeit keine sichtbare Menge an weißem Zinkhydroxid bildet.

Ursprünglich wurde versucht , zuerst das Zink zu aktivieren, und dann mit dem aktivierten Zink analytische Bestimmungen von Stoffen zu entwickeln, die die schnelle stark exotherme katalysierte Reaktion (2) beeinflussen.

In der Literatur beschriebene Aktivatoren (zB. eine Lösung von Kupfer Kobalt und Natrium) (53) zeigten, vermutlich wegen der hier anders gewählten Bedingungen (viel Zink und wenig Wasserstoffperoxid), keine Effekte.

Ohne nähere Diskussion sei hier die Beobachtung erwähnt, daß sich eine deutliche "Aktivierung" ergibt, wenn die Zink-Wasserstoffperoxid-Mischung mit Blitzlicht einmalig beleuchtet wird. Allerdings war dieser Effekt nicht so groß (die Temperaturkurve Abb. 46 erreicht den schnelleren Anstieg in etwa 4 min statt in etwa 7 min ohne Blitzlicht) , daß sich der größere Aufwand lohnen würde.

Bei der Suche nach Aktivatoren wurden Substanzen gefunden, die einen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion (gemessen an dem Temperatureffekt) in Abhängigkeit von jener Menge haben, in der sie auf das Zink vor der Zugabe von Wasserstoffperoxid oder zusammen mit Wasserstoffperoxid aufgebracht werden.

Daher lag es nahe, diese Methode zur Bestimmung dieser Stoffe zu verwenden. Hier wird die Bestimmung von Blei, Silber und von Säuren auf diese Weise beschrieben. Alle diese Bestimmungen beruhen auf der Messung der Veränderung des thermischen Effektes während des langsamen Anstiegs der Temperaturkurve (Abb. 46, Kurventeil A), also jenes Teiles, der quasi der Aktivierungsphase entspricht. Aus dem Kurventeil B ergeben sich keine repräsentativen Meßwerte.

Wie diese Stoffe die Reaktion zwischen Zink und Wasserstoffperoxid beeinflussen, kann hier nur angedeutet werden. Verschiedene Wirkungen sind denkbar:

Die Stoffe können selbst aktivierend wirken, indem sie mit Zinkoxid reagieren und einen früheren (langsamen) Beginn der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid ermöglichen.

Die zu bestimmenden Metalle können aber auch zusammen mit Zink ein elektrisches Lokalelement bilden und dadurch die Oberflächenverhältnisse (Korrosion) verändern. (55). Die Metallionen können auch selbst, ohne daß Zink einen Einfluß hat oder nach Reduktion durch Zink als Metallkolloid allein die Zersetzung von Wasserstoffperoxid katalysieren.

Die genannten Effekte können natürlich auch gleichzeitig wirken, eine Unterscheidung ist bei der hier verwendeten Meßmethode (nur der gesamte Temperatureffekt wird gemessen) nicht möglich.

Für die Reaktion von Zinkmetall mit Wasserstoffperoxid ist natürlich die Art wichtig, in der das feste Zink vorliegt.

Vorversuche wurden mit Zinkgranalien ausgeführt. Da diese jedoch verschieden große Oberflächen haben, wurde - ohne Erfolg - versucht Stanzscheiben aus reinem Zinkblech zu beschaffen.

Daher wurde schließlich pulverisiertes Zink verwendet.

Wegen der großen Oberfläche des Zinkpulvers ist allerdings die Reaktion mit Wasserstoffperoxid zu heftig, deswegen wird mit einem inerten Feststoff (Seesand) das Zinkpulver verdünnt.

Alle für dieses Reaktionssystem beschriebenen Bestimmungen wurden mit derselben Zink-Sand-Mischung ausgeführt:

Ein Volumenteil Zinkpulver (Merck Art.Nr.8789) wird mit 9 volumenteilen Seesand (Merck Art.Nr.7712) mit einer Schüttelmaschine 15 min lang intensiv miteinander vermischt.

Diese Mischung ist lange haltbar. Zur Ausführung der Bestimmungen wird sie in die Bohrungen der Lochplatte gebracht (vgl. Abb. 43).

Im Folgenden wird die Bestimmung von einigen Stoffen unter Benutzung des Reaktionssystems Zink-Wasserstoffperoxid beschrieben.

DIE BESTIMMUNG VON BLEI

Bringt man auf Zinkpulver zusätzlich zur Wasserstoffperoxidlösung auch eine Bleilösung, so ist der thermische Effekt(hinsichtlich des oben erwähnten Anstiegs der Meßkurve, Kurventeil A, Abb. 46) um so größer, je mehr Blei in der Probelösung vorliegt.

Ausführung der Bestimmung von Blei

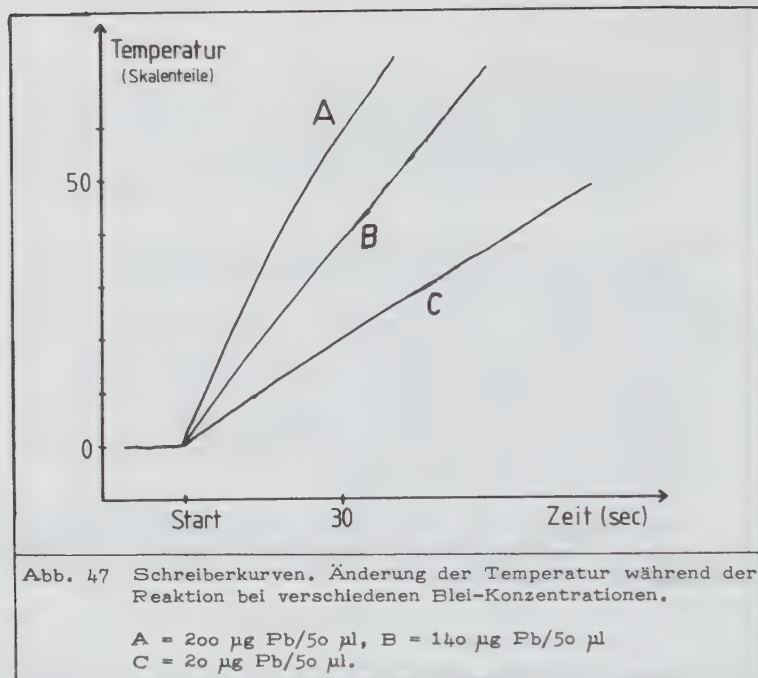
50 μ l der Blei-Probelösung werden auf die Zink-Sand-Mischung an den eingetauchten Thermistor gegeben. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von 150 μ l Wasserstoffperoxidlösung (15 %ig) gestartet.

Mit dem Kompensationsschreiber wird der Temperaturverlauf registriert.

Abb. 47 zeigt drei Beispiele solcher Schreiberkurven.

Die Temperaturanstiege betragen hier etwa 10 - 50 °C.

Als Meßgröße wird der Temperaturanstieg nach der "fixed time " Methode ausgewertet. Dabei wird die produzierte Temperatur gleichsam als Konzentration eines Reaktionsproduktes angesehen.



Aus dem Schreiberdiagramm wird der Temperaturanstieg 30 sec nach dem Start der Reaktion in Skalenteilen gemessen.

Ergebnisse

Eichlösungen wurden aus einer Bleinitrat-Standardlösung durch Verdünnen mit Salpetersäure (eingestellt auf pH 6) hergestellt, damit sich der pH-Wert der Bleilösungen nicht ändert (vgl. Bestimmung von pH-Werten). Probelösungen wurden mit derselben Salpetersäure angesetzt.

Mit Bleinitrat-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 20 - 200 $\mu\text{g Pb}/50 \mu\text{l}$ wurde die in Abb. 48 gezeigte Eichkurve erhalten.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Blei-Probelösungen zeigt die Tabelle 13.

Die Ergebnisse sind, wie auch die Eichwerte, Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

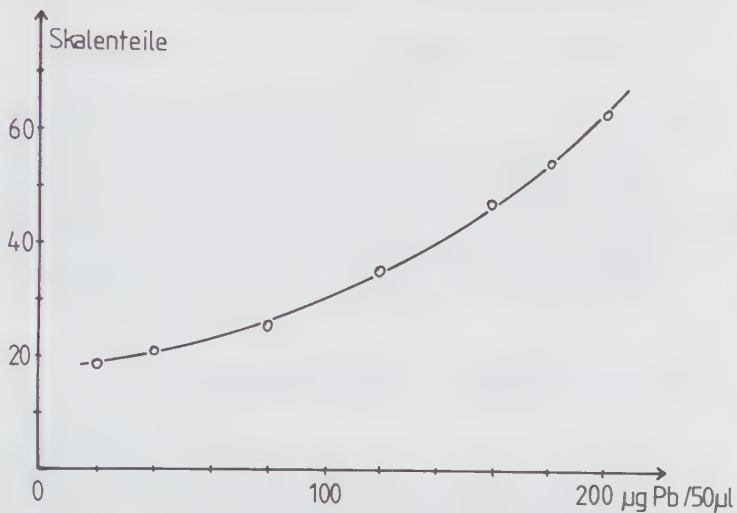


Abb. 48 Eichkurve zur Bestimmung von Blei

Tabelle 13 Bestimmung von Blei
Alle Werte in $\mu\text{g Pb}^*/50 \mu\text{l}$

gegeben	20,0	26,5	44,0	52,0	64,0	96,0	120,0	148,0	168,0	196,0
gefunden	23,5	25,0	40,0	50,0	58,0	100,5	128,0	152,0	166,0	200,0

BESTIMMUNG DES pH-WERTES VON SAUREN LÖSUNGEN

Bei der Messung der Blindwerte für die eben beschriebene Bestimmung von Blei (statt Probe nur dest. Wasser) zeigte sich, daß die Reaktion von Zink mit Wasserstoffperoxid ohne weitere Zusätze stark vom pH-Wert der Probelösung abhängig ist. Diese Abhängigkeit wird hier für eine Bestimmung des pH-Wertes von sauren Lösungen benutzt.

Ausführung der pH-Wert -Bestimmung

Um Eichlösungen herzustellen wurden Säuren durch Verdünnen mit dest. Wasser auf bestimmte pH-Werte eingestellt. Die Kontrolle der pH-Werte erfolgte potentiometrisch mit einer Glaselektrode (Ingold, Einstabmeßkette).

Zur Ausführung der pH-Wert -Messungen wird 300 µl der Säureprobelösung mit 100 µl Wasserstoffperoxid (30 %ig) versetzt. Von dieser gemischten Lösung werden 150 µl auf die vorbereitete Zink-Sand-Mischung an den eingetauchten Thermistor gegeben.

Der Temperaturanstieg durch die exotherme Reaktion von Zink mit Wasserstoffperoxid wird mit dem Schreiber gegen die Reaktionszeit registriert. Als Meßwert wird aus dem Schreiberdiagramm nach der "fixed time" Methode die Höhe des Temperaturanstiegs 30 sec nach dem Start der Reaktion ausgewertet.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei dieser Bestimmung von pH-Werten die Probelösung vor der Zugabe zur Zink-Sand-Mischung mit Wasserstoffperoxid vermischt werden muß. Bei getrennter Zugabe (zuerst die Probe, dann Wasserstoffperoxid, wie es bei der Bestimmung von Blei und Silber (vgl. später) geschieht) ergeben sich Meßwerte mit wesentlich größerer Streuung.

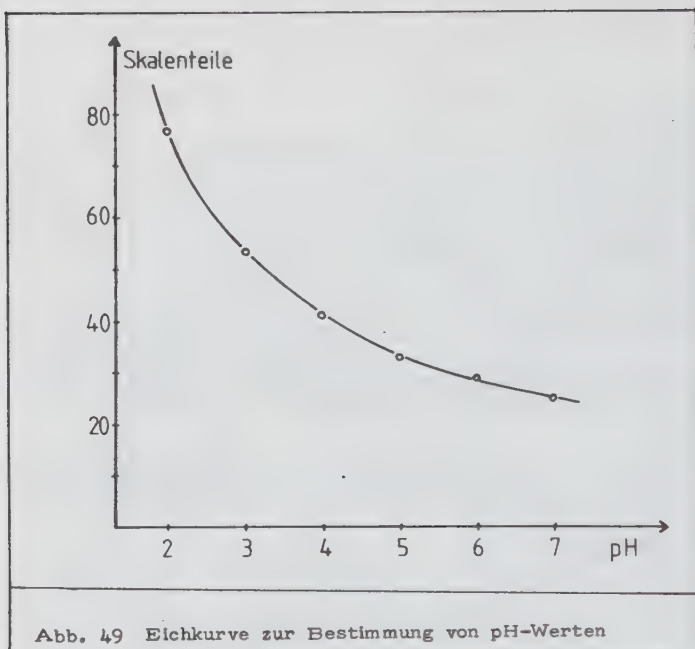
Ergebnisse

Ein Vergleich verschiedener Säuren zeigt geringe, aber systematische Abweichungen der Meßwerte bei gleichen pH-Werten. Die Abweichungen lagen aber innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode, so daß eine Bestimmung der Säureart bei bekannten pH-Wert nicht möglich ist.

Die Tabelle 14 zeigt die Einzelmeßwerte für 6 verschiedene pH-Werte, die mit Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure oder Salpetersäure eingestellt wurden. Die angegebenen Mittelwerte wurden zur Aufstellung der in Abb. 49 gezeigten Eichkurve verwendet.

pH-Werte über 7 ergaben einen zu geringen Meßeffect, ebenso sind pH-Werte unter 2 mit dieser Zink-Sand-Mischung, wegen der zu heftigen Reaktion, nicht zu bestimmen.

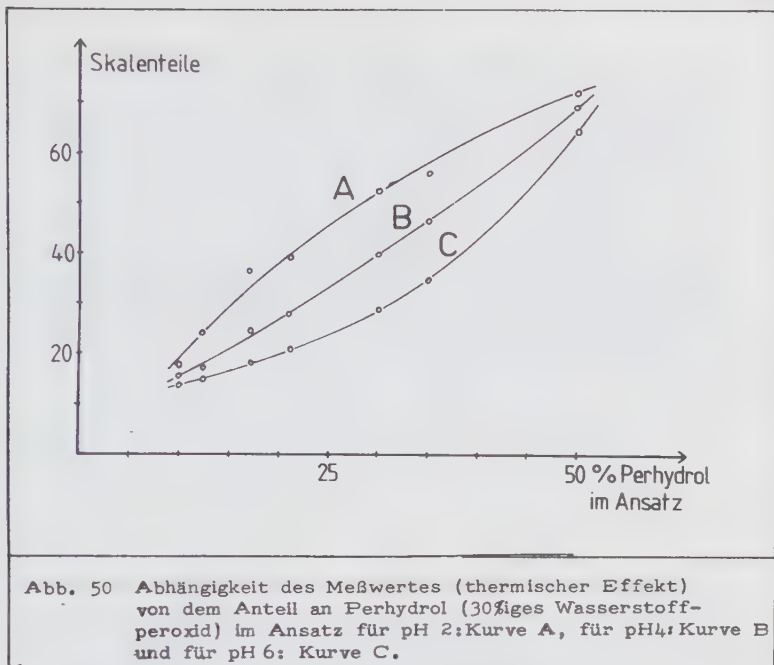
Tabelle 14 Bestimmung von pH- Werten verschiedener Säuren							
	Skalenteile						
	pH 2 Ø	pH 3 Ø	pH 4 Ø	pH 5 Ø	pH 6 Ø	pH 7 Ø	
Schwefelsäure	75	56	42	34	33	26	
	79 79	53 54	40 40	34,5 34	30 31	27 26,5	
	83	53	37	34	30	--	
Salzsäure	74	53	35	30	29	22	
	80 77	50 51	38 38	28 30	25 27	25 24	
	77	50	42	32	28	26	
Essigsäure	95	53	45	34	29	24	
	90 87	57 56	44 46	32 33	32 30	27 26	
	76	57	48	33	30	26	
Salpetersäure	70	54	41	33	29	23	
	70 71	52 53	42 42	32 32	29 28	22 23	
	73	53	43	31	26	24	
Mittelwerte	78,5	53,5	41,5	32	29	25	



Die Messung der pH-Werte von Pufferlösungen (Eichpuffer) ergaben sehr schlecht reproduzierbare Meßwerte. Bei den Pufferlösungen wirkt sich vermutlich der hohe Elektrolytgehalt ungünstig aus. Eine genauere Untersuchung über die Veränderung der Meßwerte mit zunehmendem Elektrolytgehalt (Zusatz von Natriumchlorid und Natriumsulfat) zeigte, daß der Blindwert dadurch größer und die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen geringer wird.

Die hier entwickelte Methode zur Bestimmung von pH-Werten scheint daher nur für Lösungen mit möglichst geringem Elektrolytgehalt gut geeignet zu sein.

Es soll noch erwähnt werden, daß Abweichungen von dem hier verwendeten Verhältnis von Wasserstoffperoxid (1/4) zu Probe (3/4) einen geringeren Meßeffect zur Folge haben. Abb. 50 zeigt die Abhängigkeit des Meßwertes für gleiche pH-Werte von der Wasserstoffperoxidkonzentration im Ansatz. Die größten Unterschiede der Meßwerte für verschiedene pH-Werte ergeben sich bei dem verwendeten Ansatz.



BESTIMMUNG VON pH-WERTEN IN REGENWASSER

Regenwasser ist ein praktische Beispiel für den Fall elektrolytarmen Lösungen, der im Anwendungsbereich analytischer Bestimmungsmethoden liegt. pH-Werte von Regenwasser werden üblicherweise mit einer Glaselektrode gemessen (unter Zusatz von wenig Kaliumchlorid) (56).

Um zu prüfen, ob die hier entwickelte Methode für diesen Anwendungsbereich brauchbare Ergebnisse liefert, wurden von der Aerosolmeßstelle Schauinsland in Schallstadt, 16 Regenwasserproben zur Verfügung gestellt.

Es sind Proben von der Reinfluftmeßstelle in El Salvador (Sommer 1977), deren pH-Wert bereits potentiometrisch mit einer Glaselektrode bestimmt worden war.

Mit der hier beschriebenen Methode wurde in den 16 Regenwasserproben jeweils der pH-Wert thermometrisch bestimmt und mit dem Wert verglichen, der potentiometrisch (von der Aerosolmeßstelle) gefunden worden war.

Zur Ausführung der Bestimmung wird zu je 750 µl Regenwasser 250 µl Wasserstoffperoxid (30 %ig) gegeben. 150 µl dieser Lösung werden zur Messung auf die Zink-Sand-Mischung pipettiert. Jede Probe wird drei mal gemessen. Mit dem Mittelwert aus den drei Einzelmessungen wird aus der Eichkurve (Abb. 49) der pH-Wert ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die Tabelle 15.

Tabelle 15 Bestimmung von pH-Werten in Regenwasser								
Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
pH potentiometrisch	5,20	5,18	5,13	5,11	5,11	5,12	5,11	5,10
pH thermometrisch	5,30	5,23	5,06	5,13	5,06	5,00	5,06	5,23
Probe Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
pH potentiometrisch	5,20	5,08	5,15	5,11	5,15	5,09	5,20	4,60
pH thermometrisch	5,40	4,90	5,30	5,13	5,13	4,90	5,40	4,45

Für die Probe Nr. 12 (potentiometrisch pH 5,11) wurde zur Ermittlung der Standardabweichung der Methode die dreifache Messung des pH-Wertes 10 mal wiederholt. Nach Berechnung der Standardabweichung ergibt sich ein Meßwert von $5,13 \pm 0,20$. (57).

Der Zeitaufwand dieser thermometrischen Bestimmung von pH-Werten liegt auch bei dreimaliger Messung für jede Probe bei nur zwei Minuten. Mit den 750 µl verbrauchter Probelösung sind 6 Messungen (900 µl von 1000 µl Gesamtansatz) möglich.

Diese thermometrische Methode zur Messung von pH-Werten in Regenwasser kann noch weiter, vermutlich erfolgreich, optimiert werden.

Abschließend soll auf eine merkwürdige Störung der Messungen hingewiesen werden :

In etwa 1 bis 2 von 10 Fällen war die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Zink von Beginn an sehr heftig. Dies deutet auf eine sofortige hohe katalytische Aktivität des Zink hin, (vgl. Seite 86, Abb. 46, Kurventeil B).

Da die Bestimmung der pH-Werte jedoch auf der Veränderung des thermischen Effektes während des langsamen Anstiegs der Temperatur (Abb. 46, Kurventeil A) beruht, ergaben sich sehr deutlich zu hohe Meßwerte (Ausreisser) . Es gelang nicht, die Ursache dieser Störungen zu klären oder zu beseitigen.

DIE BESTIMMUNG VON SILBER

Bringt man eine Silberlösung auf das Zinkpulver, so scheidet sich metallisches Silber (sichtbar als schwarzer Fleck) durch Reduktion auf der Oberfläche des Zinkpulvers ab.

Wird dann Wasserstoffperoxid zusätzlich auf das Zinkpulver gegeben, so ist der thermische Effekt um so größer, je höher die zugegebene Silbermenge ist.

Diese Methode ist also für eine Bestimmung von Silber zu verwenden.

Kolloidales Silber wirkt katalytisch auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxid (58), aber auch andere Reaktionsmöglichkeiten, wie sie allgemein auf Seite 88 diskutiert wurden, sind hier natürlich denkbar.

Ausführung der Bestimmung von Silber

Die vorbereitete Zink-Sand-Mischung wird in die Bohrungen der Lochplatte gebracht.

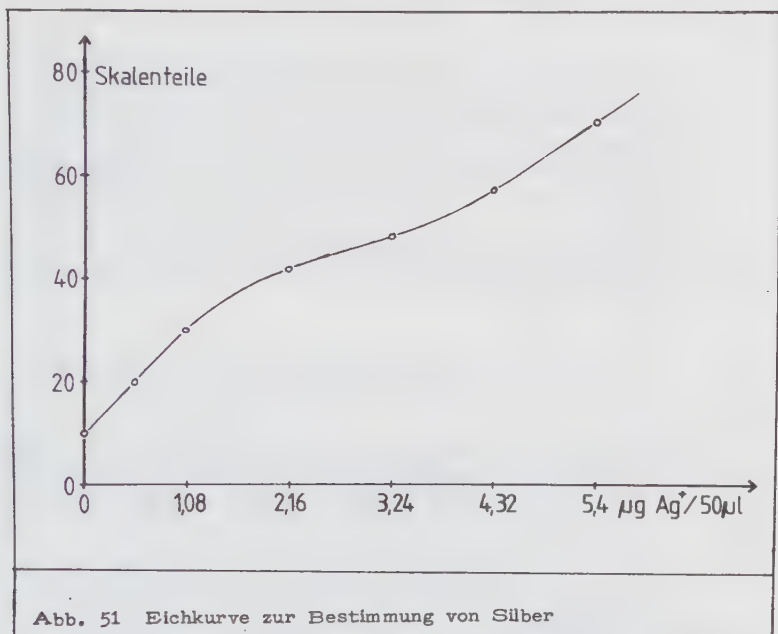
50 μ l einer Silbernitrat-Probeflösung werden auf die Oberfläche der Mischung pipettiert (Eppendorfpipette). Nach dem Eintauchen des Thermistors und dem Start des Kompensationsschreibers werden 150 μ l einer Wasserstoffperoxidlösung (15 %ig) hinzupipettiert.

Bei dieser Bestimmung ergaben sich Temperaturanstiege von 10 bis 60 °C.

Als Meßwert wird der Temperaturanstieg mit der Reaktionszeit aus dem Schreiberdiagramm nach der "fixed time" Methode graphisch ausgewertet. Dazu wird 10 sec nach dem Start der Reaktion der Temperaturanstieg in Skalenteilen gemessen.

Ergebnisse

Mit Silbernitrat-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 0,54 - 5,4 μ g Ag^+ / 50 μ l wurde die in der Abb. 51 gezeigte Eichkurve erhalten. Die Mittelwerte aus je drei Messungen für jeden Eich- bzw. Probenwert wurden verwendet.



Die Ergebnisse von der Bestimmung 10 unbekannter Silberproben zeigt die Tabelle 16 .

Tabelle 16 Bestimmung von Silber										
Alle Werte in $\mu\text{g Ag}^+ / 50 \mu\text{l}$										
gegeben	0,54	0,92	1,25	1,50	2,05	2,85	3,58	4,12	4,95	5,40
gefunden	0,43	0,86	1,29	1,67	2,21	2,85	3,46	4,05	4,91	5,50

DIE BESTIMMUNG VON JODID

Jodid bildet mit Silber einen schwerlöslichen Niederschlag (Silberjodid), der die katalytische Aktivität des Silbers für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid verhindert.

Auch die Reduktion des Silbers in dem Silberjodidniederschlag scheint unter diesen Bedingungen nicht möglich zu sein.

Jodid kann also als Inhibitor für die zuvor beschriebene katalytisch kinetische Bestimmung von Silber bestimmt werden.

Ausführung der Bestimmung von Jodid als Inhibitor

Auf einer Tüpfelplatte wird eine immer gleiche Menge an Silber-Standardlösung (0,5 ml mit 1080 μg Silber) mit 0,5 ml einer Jodid-Probeflösung gemischt.

Von dieser Mischung werden je 50 μl auf die vorbereitete Zink-Sand-Mischung an den eingetauchten Thermistor gegeben. Der Temperaturanstieg wird gegen die Reaktionszeit mit dem Kompensationsschreiber registriert.

Die Auswertung des Meßwertes erfolgt so, wie bei der Bestimmung von Silber beschrieben.

Ergebnisse

Die in Abb. 52 gezeigte Eichkurve wurde mit Natriumjodidlösungen erhalten, die in dem Volumen der Probeflösung (0,5 ml) 127 - 1270 μg Jodid enthielten. In dem zur Messung verwendeten Volumenanteil, dies sind 50 μg von 1 ml, sind damit 6,35 - 63,5 μg Jodid enthalten. Auf dieses Volumen (50 μl) sind die Angaben in Abb. 52 und Tabelle 17 bezogen.

Jeweils die Mittelwerte aus drei Einzelmessungen wurden für jeden Eich- und Probewert verwendet.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Jodidproben zeigt die Tabelle 17.

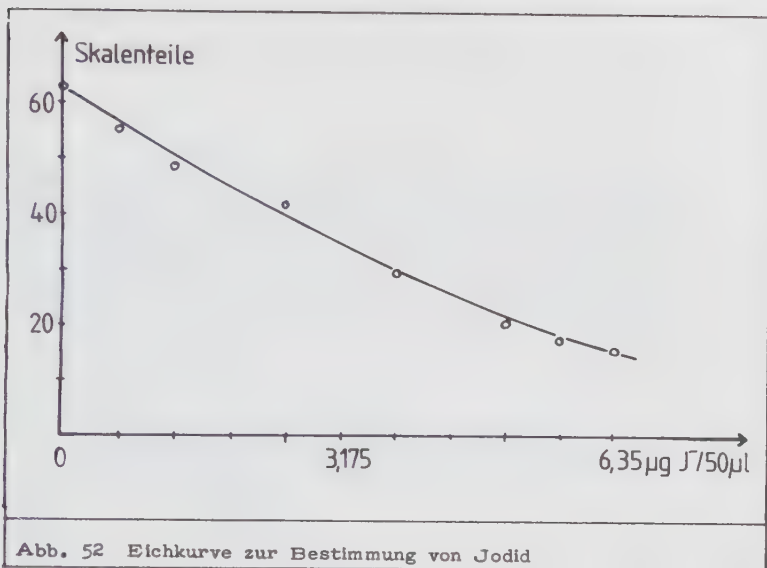


Tabelle 17 Bestimmung von Jodid
Alle Werte in $\mu\text{g J}^- / 50\mu\text{l}$

gegeben	6,35	13,34	20,30	25,40	34,93	39,37	49,53	51,44	60,33	63,50
gefunden	8,26	11,43	19,00	22,23	37,47	43,18	47,63	52,07	57,79	62,23

Mit dieser Zink-Sand-Mischung kann auch Quecksilber, auf die gleiche Weise wie Silber, bestimmt werden (Quecksilber (I) im Bereich von $0,9 - 9 \mu\text{g Hg}_2^{2+} / 50 \mu\text{l}$ und Quecksilber (II) im Bereich von $7,5 - 75 \mu\text{g Hg}^{2+} / 50 \mu\text{l}$).

Eine Bestimmung von Cyanid als Reaktivator der durch Jodid inhibierten katalytischen Aktivität von Silber für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid war mit schlechter Reproduzierbarkeit der Messungen möglich.

Bestimmungen mit einer festen Jod-Azid-Reagensmischung

Die Jod-Azid-Reaktion wurde bereits für die Technik der Doppelindikation beschrieben (vgl. Seite 38). Hier wird die Bestimmung von Natriumsulfid, Thiosulfat und Thioharnstoff mit der Lochplattentechnik so ausgeführt, daß die Jod-Azid-Reagensmischung als Feststoff eingesetzt wird. Der zu bestimmende Katalysator wird als Lösung hinzugegeben.

Die Apparatur und die Meßwerterfassung ist für dieses Beispiel der Lochplattentechnik identisch mit der bereits beschriebenen Anordnung (vgl. Seite 82).

Als Reagensmischung erwies sich die folgende Mischung als optimal :

2,6 g Jod (gemörsert), 6 g Natriumazid, 1 g Kaliumjodid
7 g Natriumjodid, 15 g Kieselgel und 20 g Seesand
werden intensiv miteinander vermischt.

Der Zusatz von Jodid ist nötig, um für die katalysierte Reaktion, die in Lösung abläuft, ein Lösen des Jod zu ermöglichen.

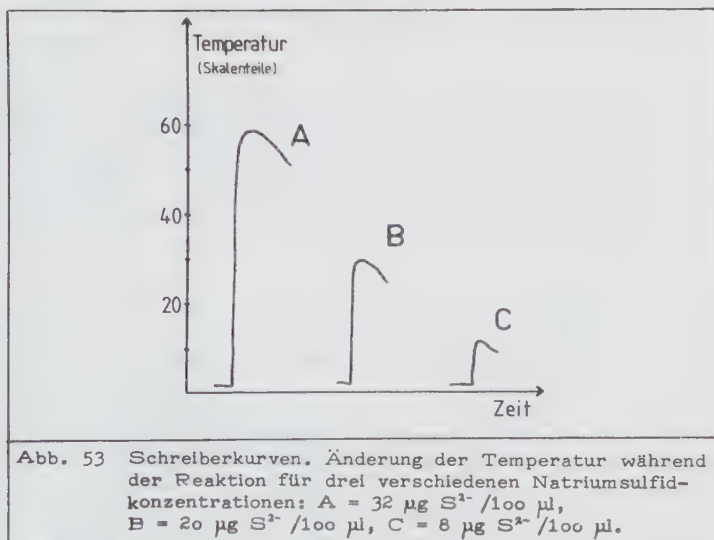
Kaliumjodid allein würde eine starke Abkühlung durch eigene negative Lösungswärme bewirken. Natriumjodid löst sich dagegen exotherm (vgl. auch Tab. 10). Durch das Verhältnis von Kaliumjodid und Natriumjodid kann die Lösungswärme aller Stoffe in der Mischung so ausgeglichen werden, daß bei der Messung eines Blindwertes (ohne Katalysator) kein (oder nur ein geringer) thermischer Effekt auftritt.

Die Reagensmischung ist in einer Glasflasche mit Schliffstopfen lange haltbar.

DIE BESTIMMUNG VON NATRIUMSULFID

Zur Ausführung der Bestimmung wird zu der vorbereiteten Reagensmischung, nach dem Eintauchen des Thermistors, die Probelösung (100 μ l) gegeben. Der Temperaturverlauf wird mit dem Kompensations-schreiber gegen die Reaktionszeit registriert. Abb. 53 zeigt drei Beispiele von so erhaltenen Schreiberkurven für verschiedene Katalysatorkonzentrationen.

Als Meßgröße für die Katalysatorkonzentration dient der maximale Temperaturanstieg, in Skalenteilen aus dem Diagramm graphisch ausgewertet.



Ergebnisse

Mit Natriumsulfid-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 4 - 40 μ g S^{2-} / 100 μ l wurde die in Abb. 54 gezeigte Eichkurve erhalten (drei Messungen pro Eichwert).

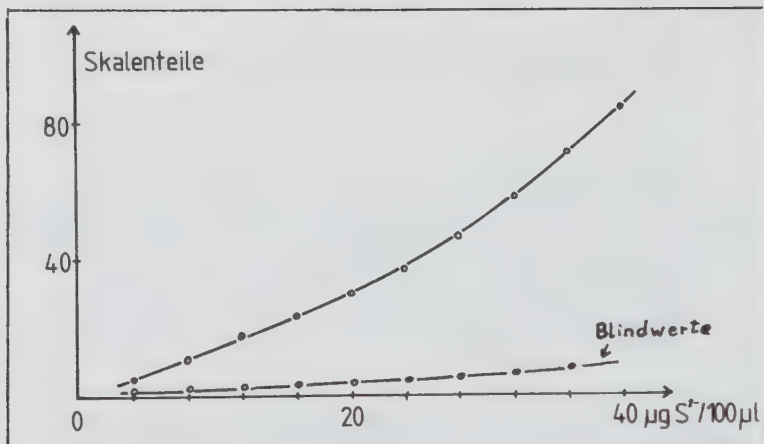


Abb. 54. Eichkurve zur Bestimmung von Natriumsulfid

In Abb. 54 ist außerdem gezeigt, welchen Temperatureffekt die Oxidation des Katalysators (S^{2-}) durch Jod ergibt. (vgl. auch Seite 38). Diese Messungen wurden in identischen Ansätzen ohne Natriumazid ausgeführt. Die relativ geringen Temperatureffekte wurden vernachlässigt.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Natriumsulfid-Proben zeigt die Tabelle 18 .

Tabelle 18 Bestimmung von Natriumsulfid										
Alle Werte in $\mu\text{g S}^{2-} / 100\mu\text{l}$										
gegeben	4,2	6,5	8,0	10,6	16,2	21,5	26,2	32,5	36,5	40,0
gefunden	4,0	5,8	7,2	10,8	15,5	22,5	26,0	35,0	36,8	39,5

DIE BESTIMMUNG VON THIOSULFAT UND THIOHARNSTOFF

Ein einfacher Weg für eine automatische numerische Registrierung der Meßwerte wurde für diese Bestimmungen angewendet :

Parallel zum mV-Kompensationsschreiber wird ein Digitalvoltmeter (Kontron DMM 3003) mit einem Drucker (Wetzler WD 3000) geschaltet.

Das Digitalvoltmeter gibt numerisch den mit dem Kompensationsschreiber analog angezeigten Spannungswert wieder. Dieser Wert kann zu bestimmten vorgegebenen Zeitpunkten gedruckt werden. Als mechanischer Kontaktgeber für den Druckimpuls wird hier der Kompensationsschreiber verwendet. Dazu wird lose über den Zeiger (Laufwagen) eine einfache Drahtbrücke gehängt (vgl. Abb. 55). Der Zeiger schleift die Kontaktbrücke bis zum maximalen Anstieg mit, im Moment des Zurücklaufens (geringer Totraum) löst er mechanisch den Schalter (s) und damit den Druckkontakt aus.

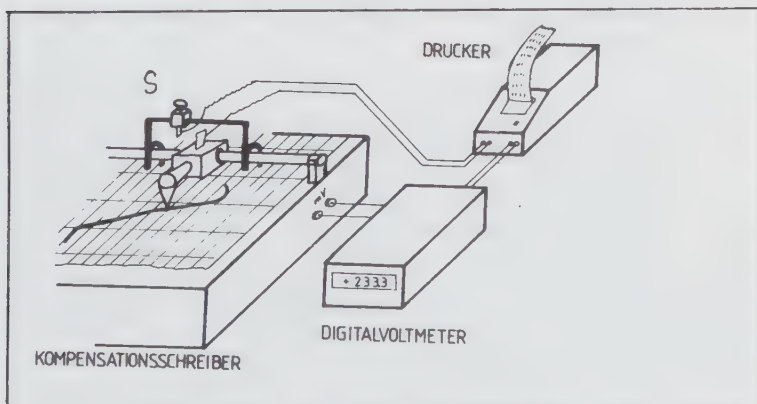


Abb. 55 Schematische Darstellung der numerischen Meßwertregistrierung. Der Kontaktgeber für den Druckimpuls (s) ist am Zeiger des Kompensationsschreibers angebracht.

Ausgedruckt wird also diejenige Zahl in mV , die sonst graphisch in Skalenteilen für den maximalen Anstieg der Schreiberkurve erhalten worden wäre.

Vor dem Start der Reaktion muß hier der mV-Meßwert auf Null abgeglichen sein, andernfalls müßte die Differenz zweier mV- Werte gebildet werden. Der gedruckte Meßwert entspricht nicht genau dem maximalen Anstieg der Spannung (Temperatur), sondern durch den Totraum beim Schreiber-Rücklauf, einem etwas geringeren Wert. Der Fehler durch den Totraum ist immer gleich und geht in die Eichung ein.

Der Kompensationsschreiber ist hier nur mechanischer Kontaktgeber , um zur richtigen Zeit (Maximum) den Druckimpuls auszulösen. Es wurde auf die Registrierung der Meßwerte gegen die Zeit (Papiervorschub) verzichtet. Prinzipiell kann der mechanische Kontaktgeber auch leicht durch eine elektronische Schaltung ersetzt werden.

Die Messungen zur Bestimmung von Thiosulfat und Thioharnstoff sind natürlich auch so auszuwerten, wie dies für die Bestimmung von Natriumsulfid beschrieben wurde, und vice versa .

Ausführung der Bestimmung von Thiosulfat und Thioharnstoff

Zu der vorbereiteten Reagensmischung (vgl. Seite 102) wird nach dem Eintauchen des Thermistors und nach dem Nullabgleich (bezogen auf die Anzeige des Digitalvoltmeters) die Thiosulfat- bzw. Thioharnstoff-Probeflösung gegeben (100 μ l).

Das Meßergebnis wird, wie oben beschrieben, numerisch ausgedruckt.

Mittelwerte aus je drei Einzelmessungen werden für einen Eich- bzw. Probenwert benutzt.

Ergebnisse

Abb. 56 zeigt die Eichkurven, die mit Thiosulfat-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 6 - 60 $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-}/100 \mu\text{l}$ (Kurve A) und mit Thioharnstoff-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 4,2 - 42 $\mu\text{g Thioharnstoff}/100 \mu\text{l}$ (Kurve B) erhalten wurden.

Jeweils die Mittelwerte aus drei Einzelmessungen wurden für jeden Eich- und Probenwert verwendet.

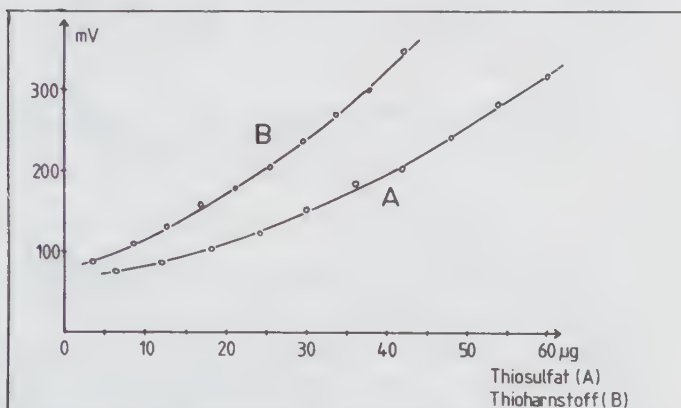


Abb. 56 Eichkurven zur Bestimmung von Thiosulfat (A) und Thioharnstoff (B).

Die Ergebnisse der Bestimmungen von je 10 unbekannten Proben zeigen die Tabellen 19 und 20 .

Tabelle 19 Bestimmung von Thiosulfat Alle Werte in $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-} / 100 \mu\text{l}$											
gegeben	6,6	13,8	18,0	22,8	25,2	36,6	42,0	43,2	46,8	58,8	
gefunden	8,5	18,2	22,0	23,4	30,6	40,8	41,5	49,0	50,2	58,2	

Tabelle 20 Bestimmung von Thioharnstoff Alle Werte in $\mu\text{g Thioharnstoff} / 100 \mu\text{l}$											
gegeben	4,3	7,5	12,0	14,2	19,5	26,8	28,0	29,5	38,2	41,6	
gefunden	4,5	8,2	10,2	15,0	22,2	25,6	27,5	28,8	39,6	42,2	

d) Tabletten aus Reagensgemischen

Statt eine lose Schüttung der Feststoffmischung (Reagenzien) in Bohrungen der zuvor beschriebenen Lochplatte zu füllen, kann auch aus dieser Mischung selbst eine Tablette gepresst werden. Auf die Oberfläche der Tablette wird der Probetropfen (Katalysator) aufgetragen. Die Temperaturerhöhung durch eine exotherme Reaktion wird mit einem Thermistor gemessen, der auf der Oberseite der Tablette mit Hilfe einer geeigneten Halterung aufliegt.

Die Vorteile dieser Verwendung von Reagenstabletten liegen in ihrer einfachen Handhabung und der Möglichkeit zur einfachen Vorratshaltung.

Zunächst wurden Messungen mit selbst hergestellten Tabletten ausgeführt.

Als Beispiel wurde die durch Kupfer katalysierte Reaktion von Kaliumperoxodisulfat mit Hydrazinsulfat gewählt (vgl. auch Seite 73).

Mit einer einfachen Hand-Spindelpresse wurden aus einer Mischung von 4 g Hydrazinsulfat, 6 g Kaliumperoxodisulfat und 12 g Kieselgel zylindrische Tabletten ($\phi = 0,6 \text{ mm}$, Höhe = 0,5 mm) gepresst.

Zur Ausführung der Messung wird der Thermistor auf die Oberfläche der Tablette gestellt und ein Tropfen (100 μl) der Kupferlösung so auf die Tablette gegeben, daß nichts herunterläuft (vgl. Abb. 57).

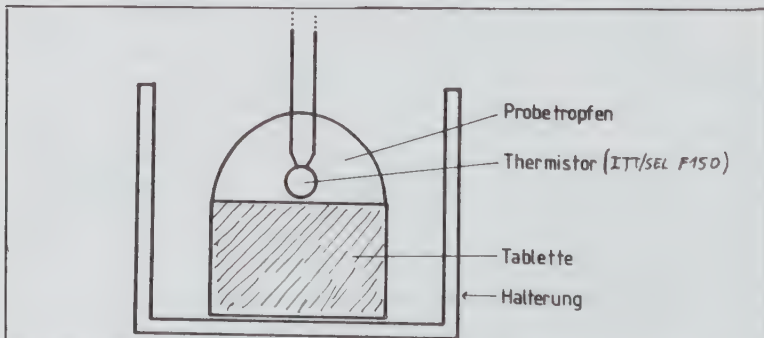


Abb. 57 Schematische Darstellung der Reaktionsanordnung bei der Messung auf einer Reagenstablette.

Der Anstieg der Temperatur wird mit einem Kompensations-schreiber registriert.

Eine Bestimmung von Kupfer im Konzentrationsbereich von $5 - 50 \mu\text{g Cu} / 100 \mu\text{l}$ ist mit dieser Reagenstablette prinzipiell möglich. Hier wurden jedoch nur wenige Messungen ausgeführt, weil das Herstellen der einzelnen Tablette sehr Zeitaufwendig ist (etwa 5 Tabletten pro Stunde), Die maschinelle Pressung von Tabletten ist nur bei einer großen Stückzahl (mehr als 1000) möglich.

Die Optimierung der Tablettenzusammensetzung für diese Reagensmischung wurde nicht untersucht.

Für diese Arbeitstechnik wurden daher fertige (nicht selbst hergestellte) Tabletten verwendet, deren Zusammensetzung nicht variiert werden konnte.

Messungen mit "Perhydrit" - Tabletten

Im Handel ist eine fertige Tablette zu erhalten, die ein Wasserstoffperoxid-Addukt an Harnstoff ist (Merck Art. 7201, "Perhydrit").

Die Tablette enthält nach Angaben der Firma : 36,16 % Wasserstoffperoxid und 0,1-0,3 % Stabilisator (Zitronensäure oder Salicylsäure).

Mit diesen Tabletten, die Wasserstoffperoxid quasi als Feststoff enthalten, konnten Bestimmungen in der gewünschten Arbeitstechnik ausgeführt werden.

Auf der konvex gewölbten Oberfläche der Tablette hält sich ein Probetropfen nicht, er läuft herunter. Deswegen wurde jede Tablette mit einem Bohrer (6 mm $\varnothing$) 3,5 mm tief zentrisch angebohrt (vgl. Abb.58). So ergibt sich ein "Reaktionsgefäß", das selbst aus der festen Reagensmischung besteht.

Natürlich könnten solche "Reaktionsgefäße" schon bei der industriellen Fertigung der Tabletten durch ein entsprechendes Formstück hergestellt werden.

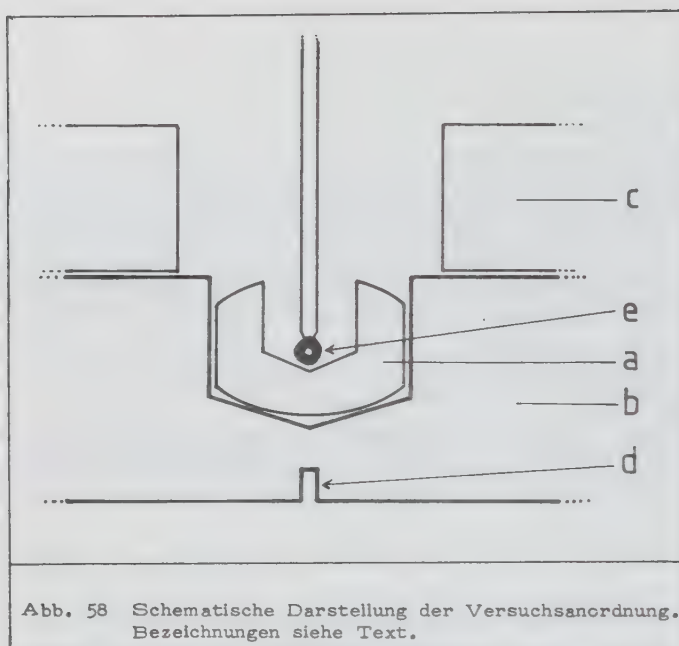


Abb. 58 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.
Bezeichnungen siehe Text.

Die Lösung des zu bestimmenden Stoffes (die den Katalysator und eventuelle Zusätze enthält) wird in die Bohrung gefüllt. Dabei löst sich ein Teil der Tablette und die Reaktion kann ablaufen.

Die Probelösung würde jedoch durch die poröse Tablette hindurchlaufen. Daher wird jede Tablette in eine PVC-Platte mit passenden Bohrungen gelegt.

Hier wurde wieder die bei der Lochplattentechnik gebaute Apparatur zum mechanischen schnellen Einsetzen des Thermistors verwendet (vgl. Abb 44, Seite 83). Die Bohrungen in der Lochplatte hatten jedoch einen anderen Durchmesser (12 mm).

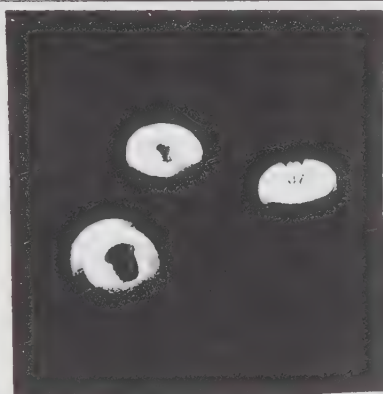
Abb. 58 zeigt eine Tablette (a) in der Bohrung einer PVC-Platte (b) mit 24 Bohrungen ($\varnothing = 12$ mm) und Eine Plexiglasplatte (c) mit 24 geeignet angebrachten Löchern schützt vor Luftzug (Abkühlungseffekte). Die Justierbohrung (d) hält die Platte in einer solchen Position, daß der Thermistor (e) in die Bohrung der Tablette hineintrifft. (e = ITT/SEL F 15 D).

Statt der Verwendung einer Lochplatte kann die Tablette auch außen (vgl. Abb. 59) mit Paraffin überzogen werden (kurzes Eintauchen in geschmolzenes Paraffin). Die Wärmeisolation ist in diesem Fall sogar besser, man erzielt deutlich höhere thermische Effekte.

Die so umhüllte Tablette wird ohne Trägerplatte einzeln unter den Thermistor gelegt.

Abb. 59

Ansicht von "Perhydrit"-Tabletten mit Bohrung, die mit Paraffin überzogen sind. In eine Bohrung (rechts) ist ein Thermistor getaucht.



Als Beispiele für diese Tablettentechnik mit der "Perhydrit"-Tablette (mit Hilfe der Lochplatte) werden die Bestimmungen von Kupfer und Eisen beschrieben.

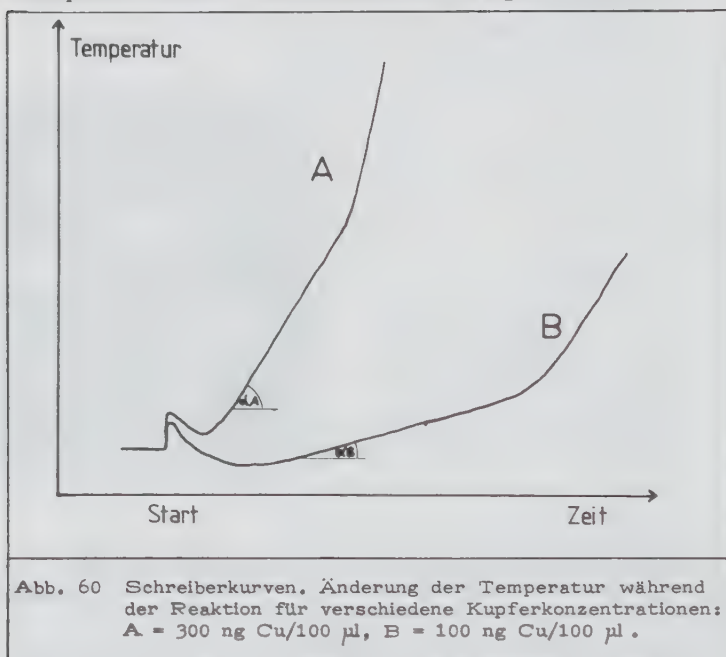
BESTIMMUNG VON KUPFER

Kupfer katalysiert die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Hydrazin (vgl. auch Seite 73). In der Tablette ist Wasserstoffperoxid als Addukt fest vorhanden. Hydrazin und der Katalysator werden in Lösung hinzugegeben.

Ausführung der Bestimmung von Kupfer

Zur Herstellung des Ansatzes wird zu 0,5 ml der der Kupferprobelösung oder -Eichlösung (Kupferacetat) 0,3 ml Hydrazinhydrat (80%ig) und 0,2 ml dest. Wasser gegeben. Diese Lösungen sind 8 Stunden stabil.

100 μ l der vorbereiteten Probelösung werden an den Thermistor in die Tablette pipettiert. Die Temperaturerhöhung wird mit dem Kompensationsschreiber gegen die Reaktionszeit registriert. Beispiele solcher Schreiberkurven zeigt Abb. 60.



Der Abfall der Temperatur zu Beginn der Reaktion wird durch die negative Lösungswärme der Tablette selbst bewirkt.

Der Verlauf der durch Kupfer katalysierten Reaktion von Hydrazin mit Wasserstoffperoxid zeigt nach einem langsameren Beginn eine plötzliche Beschleunigung nach einiger Zeit (vgl. Abb. 60). Dieser Effekt wurde schon früher beobachtet (59).

Als Meßwert für die Kupferkonzentration wird hier stets die Steigung des ersten langsamen Anstiegs der Schreiberkurve ausgewertet ($\text{tg } \alpha$).

Für jeden Eich- bzw. Probenwert wurde jeweils der Mittelwert aus drei Einzelmessungen gebildet.

Zur Aufstellung der in Abb. 61 gezeigten Eichkurve wurden Kupferlösungen verwendet, die in 0,5 ml Probelösung 0,5 - 5 μg Kupfer enthielten.

In dem zur Messung verwendeten Volumenanteil von 100 μl (von 1 ml) sind damit 50 - 500 ng Kupfer gelöst.

Auf dieses Volumen beziehen sich die Angaben in Abb. 61 und Tabelle 21.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Kupferproben zeigt die Tabelle 21 .

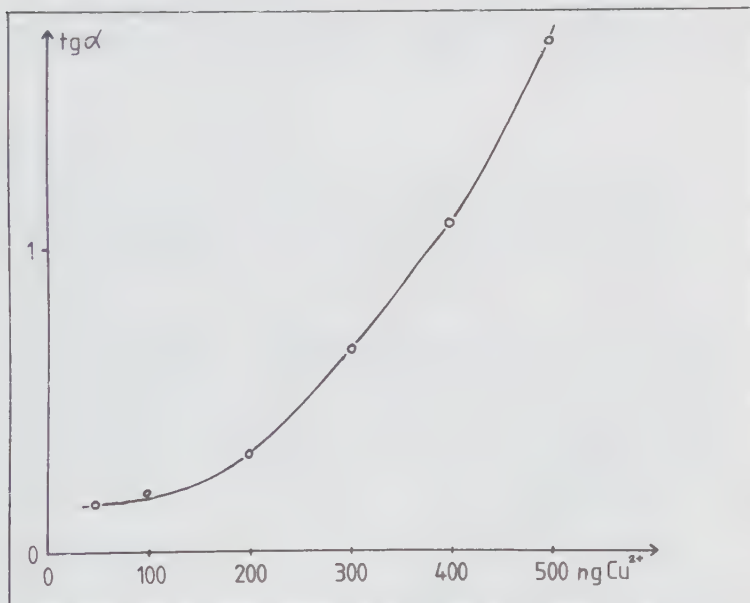


Abb. 61 Eichkurve zur Bestimmung von Kupfer

Tabelle 21 Bestimmung von Kupfer
Alle Werte in ng Cu²⁺/ 100 μl

gegeben	57	70	130	175	225	272	342	375	400	500
gefunden	75	60	150	190	210	250	330	365	385	495

BESTIMMUNG VON EISEN (III)

Eisen (III) katalysiert als Triäthylentetramin (TETA)-Komplex den Zerfall von Wasserstoffperoxid. Dieses Reaktionssystem (in alkalischer Lösung) wurde in dieser Arbeit bereits als Beispiel für zwei Verfahren zur Bestimmung von Eisen verwendet (vgl. Seite 13 und 79).

Hier erfolgt die Bestimmung mit der Tabletten-Technik, das Reagens Wasserstoffperoxid wird als Tablette fest vorgelegt ("Perhydrit" - Tablette).

Um Eisen (III) im Konzentrationsbereich einer Dekade ($1 - 10 \mu\text{g Fe} / 150 \mu\text{l}$) zu bestimmen, sind bei der Verwendung dieser Tablette (deren Zusammensetzung nicht geändert werden kann) zwei verschiedene Ansätze nötig. Mit wenig zugesetztem Ammoniak kann Eisen im Bereich von $1 - 6 \mu\text{g}$, mit mehr zugesetztem Ammoniak im Bereich von $4 - 10 \mu\text{g} / 150 \mu\text{l}$ bestimmt werden.

Die Abhängigkeit des thermischen Effektes (und damit der katalytischen Aktivität des Eisen-TETA-Komplexes) von der zugesetzten Menge an Ammoniak zeigt die Abb. 62 ($5 \mu\text{g Fe} / 150 \mu\text{l}$, Messung und Auswertung vgl. später).

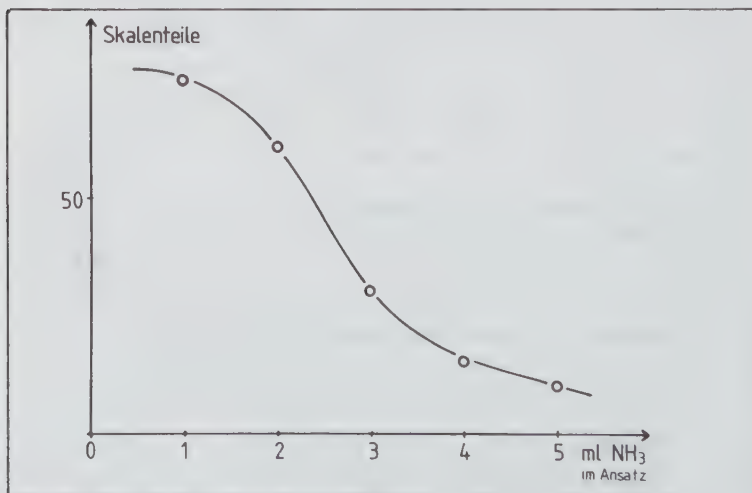


Abb. 62 Änderung des Meßwertes (thermischer Effekt) mit der Menge an Ammoniak im Ansatz (6 ml). Von dem Ansatz werden nur $150 \mu\text{l}$ zur Ausführung der Messung benötigt.

Zur Bereitung der Probeflösung wird zu 1 ml der Eisen- Probe- bzw.-Eichlösung zuerst 1 ml TETA (4 Vol%ig in Wasser) , dann entweder 3 ml Wasser und 1 ml 2 N Ammoniak für den unteren Bestimmungsbereich oder 4 ml Ammoniak (2 N) für den oberen Bestimmungsbereich gegeben.

Von dieser vorbereiteten Probeflösung werden 150 μ l an den Thermistor in die Bohrung der Tablette gegeben.

Der Anstieg der Temperatur wird mit dem Kompensations-schreiber gegen die Reaktionszeit registriert.

Als Meßwert wird aus dem Schreiberdiagramm 1 min nach Start der Reaktion die Höhe des Temperaturanstiegs in Skalenteilen ausgewertet ("fixed time" Methode).

Ergebnisse

Die in Abb. 63 gezeigten Eichkurven wurden mit Eisen(III)-lösungen erhalten, die in dem zur Messung verwendeten Volumenanteil (150 μ l von 6 ml) 0,1 - 1 μ g Eisen enthielten. In der zur Bereitung des Ansatzes verwendeten Probeflösung (1 ml) waren 40 --400 μ g Fe enthalten.

Die Angaben in Abb. 63 und Tabelle 22 beziehen sich auf die Mengen in dem zur Messung verwendeten Volumen von 150 μ l .

Die Kurve A wurde unter Zusatz von 1 ml Ammoniak (vgl. Ansatz) gemessen, die Kurve B ergibt sich bei Zusatz von 4 ml Ammoniak.

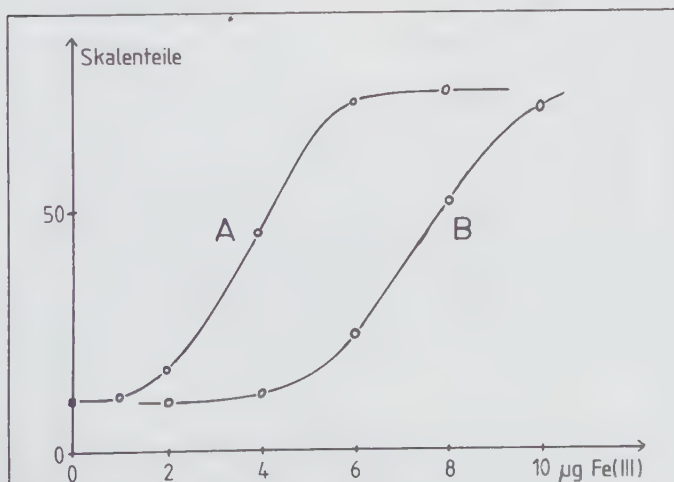


Abb. 63 Eichkurven zur Bestimmung von Eisen.
Kurve A für den unteren Bestimmungsbereich
Kurve B für den oberen Bestimmungsbereich

Eich- und Probenwerte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

Bei der Bestimmung unbekannter Eisen(III)-Proben wurde zunächst ein Ansatz mit 1 ml 2 N Ammoniak gemessen. Falls die Eisenkonzentration (Meßwert) aber zu hoch lag, wurden drei weitere Messungen mit Ansätzen ausgeführt, die 4 ml 2N Ammoniak enthielten.

Tabelle 22 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Eisenproben.

Tabelle 22 Bestimmung von Eisen (III) Alle Werte in $\mu\text{g Fe}^{3+}/150 \mu\text{l}$											
gegeben	1,0	2,2	3,0	4,0	4,9	6,5	7,5	8,2	9,2	10,0	
gefunden aus Eichkurve A	1,2	2,3	2,7	3,8	5,1	6,5	-	-	-	-	
gefunden aus Eichkurve B	-	-	-	4,5	5,2	6,3	7,5	8,4	8,6	9,8	

2. Fester Katalysator und Reagenslösung

Entweder wurde bei den eben beschriebenen Beispielen die feste Reagensmischung in die Katalysator-Probelösung oder letztere zur festen Reagensmischung gegeben, dh. also, der zu bestimmende Katalysator war immer in Lösung vorhanden.

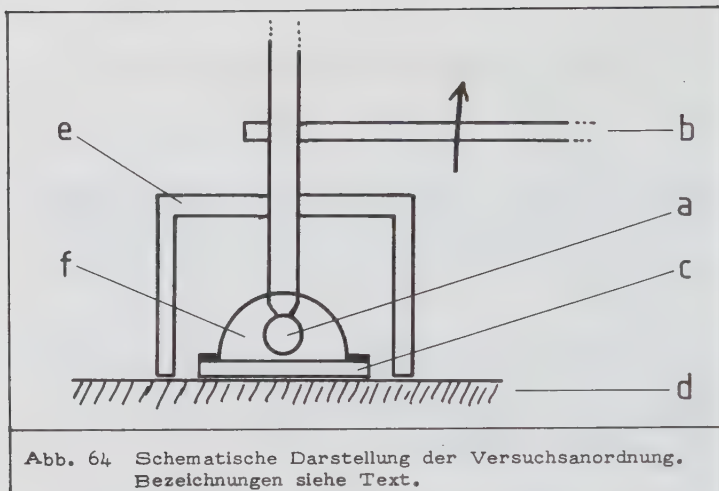
Im Folgenden soll jene Variante beschrieben werden, bei der der Katalysator in fester Form (leicht oder schwer löslich) auf einem geeigneten Träger (zB. Filterpapier) vorliegt. Die Reagenzien werden dann als Lösung dazugegeben.

Für diese Variante zur thermometrischen Indikation von Reaktionen mit einem festen Partner werden hier vier Indikatorreaktionssysteme zur Durchführung katalytisch kinetischer Analysenmethoden beschrieben.

Die Beschreibung der apparativen Anordnung, der Auswertung des Meßwertes (thermischer Effekt) und die Diskussion der Trägereigenschaften erfolgt für die vier Reaktionssysteme gemeinsam :

Meßanordnung

Abb. 64 zeigt die Versuchsanordnung schematisch. Der Thermistor (a) wird durch den elastischen Halter (b) leicht auf den Träger des Katalysators (c) gedrückt. Die Unterlage des Trägers (d) sollte wärmeisolierende Eigenschaften haben. Ein Glaszylinder (e) schützt den Reagenstropfen (f) vor Abkühlung durch Luftzug. Der Glasschutz ist mit dem Glasrohr, das den Thermistor trägt, fest verbunden. Der Reagenstropfen umgibt den Thermistor und überträgt die Reaktionswärme, deswegen darf der Tropfen nicht verlaufen oder vom Träger aufgesogen werden.



Zum Wechseln der Probe wird der Thermistor an elastischen Halter angehoben, gespült und getrocknet. Dann wird der Träger mit dem fixierten Katalysator ausgetauscht. Zum Start der Reaktion wird eine definierte Menge an Reagenslösung (100 oder 150 μl) auf den Reaktionsort pipettiert. Die Reaktionslösung bildet einen gewölbten Tropfen, in den sofort der Thermistor getaucht wird, der thermische Effekt wird mit dem Kompensationsschreiber gegen die Zeit registriert.

Auswertung des Meßwertes

Der Verlauf der Schreiberkurven (Temperatur gegen die Reaktionszeit registriert) zeigt stets ein Maximum, denn nach dem Erreichen des Maximums fällt die Temperatur wegen der Wärmeabgabe der wenig wärmeisolierten Apparatur wieder ab.

Bei einer hohen Katalysatormenge steigt die Temperatur schnell und hoch an (Abb. 65. Kurve A), bei einer geringeren Katalysatormenge ist der Anstieg der Temperatur langsamer und geringer (Kurve B).

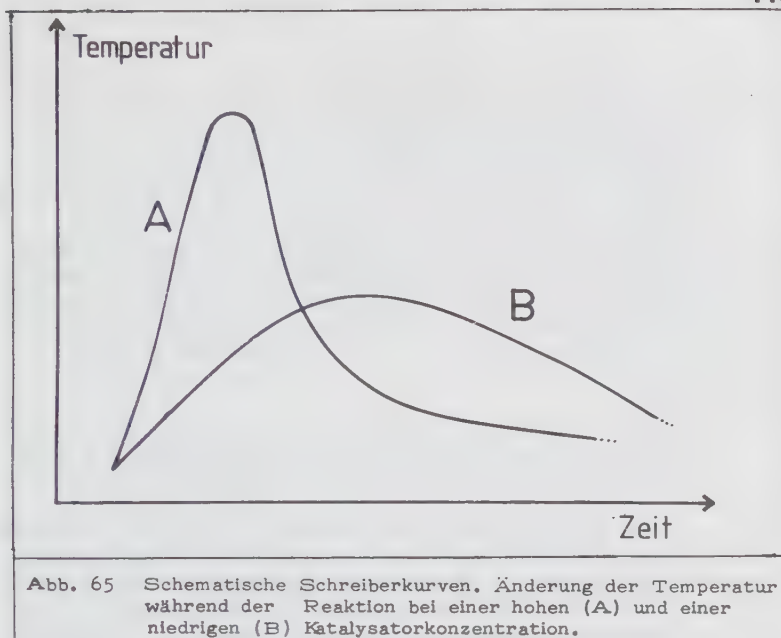


Abb. 65 Schematische Schreiberkurven. Änderung der Temperatur während der Reaktion bei einer hohen (A) und einer niedrigen (B) Katalysatorkonzentration.

Bei diesen Messungen betrug der effektive Anstieg der Temperatur, gemessen gegen Blindwerte, etwa $1 - 5^{\circ}\text{C}$. Als Meßwert wird entweder die Höhe des Maximums, oder die nach einer bestimmten Zeit erreichte Temperatur ("fixed time") in Skalenteilen aus dem Schreiberdiagramm ausgewertet. (vgl. S. 8) Diese Meßwerte müssen um die , bei dieser Methode relativ hohen, Blindwerte korrigiert werden.

Eigenschaften des Trägers

Die katalytisch aktiven Substanzen waren in allen hier beschriebenen Fällen auf einem Träger fixiert. Ob sie sich während der Reaktion auflösen (ggf. teilweise), oder ob sie nur heterogen die Indikatorreaktion im Tropfen katalysieren, kann hier auf Grund der experimentellen Fakten nicht geklärt werden.

In jedem Fall erwiesen sich die Temperatureffekte bei den Reaktionen als ein geeignetes Maß für die Katalysatorkonzentration in der aufgetragenen Probelösung.

Aus den Bedingungen für die Probenahme bzw. Probenvorbereitung für die praktische Analyse resultiert das jeweils optimal zu verwendende Trägermaterial.

Zur Ausführung der Messungen werden Lösungen der zu bestimmenden Katalysatoren auf den Träger gegeben und getrocknet.

Sodann wird der Reagenstropfen (200 μ l) so aufgetragen, daß er , ohne zu verlaufen, die mit dem Katalysator bedeckte Fläche (Probetropfen 10 - 20 μ l) überdeckt. Wenn die Oberfläche des Trägers das Verlaufen des Reagenstropfens nicht verhindert, muß dies durch zusätzliche Maßnahmen vermieden werden. In Abb. 66 zeigt nochmals schematisch eine Ansicht der Meßanordnung (um die Lage des Reagenstropfens und die Barriere deutlich zu zeigen , ist die Glasumhüllung (vgl. Abb. 64, e) hier weggelassen.)

In dieser Arbeit wird als Träger Filterpapier (Schleicher und Schüll, Nr 589/2 (Weißband)) in zwei verschiedenen Vorbereitungen verwendet:

1. Das Filterpapier wird mit einem Wachsring (aufdrücken einer zuvor in geschmolzenes Paraffin getauchten Metallstanze) versehen, (Jagoda-Technik , (60)). Unter die vom Wachsring begrenzte Fläche wird ein Tesaband (Beiersdorf), das breiter ist (18 mm) als der Wachsring (12 mm) . Damit wird verhindert, daß der Reagenstropfen durch das Papier hindurchläuft.
2. Runde Filterscheibchen (ϕ = 15 mm) werden auf eine Glasplatte gelegt, oder besser auf ein Tesaband (18 mm breit) geklebt. Die klebende Fläche des Tesabandes verhindert das Verlaufen der Reagenlösung.

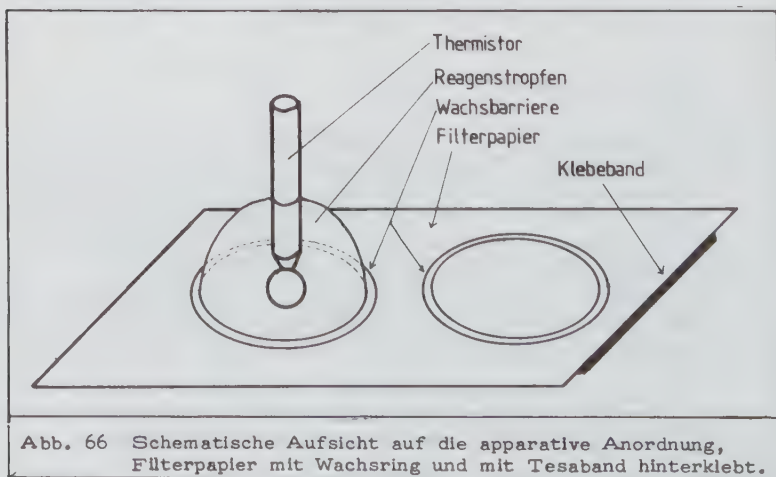


Abb. 66 Schematische Aufsicht auf die apparative Anordnung, Filterpapier mit Wachsring und mit Tesaband hinterklebt.

Um den Katalysator zu fixieren sind auch andere Trägermaterialien, wie z.B. Aluminiumfolie, Polyäthylenfolie, Tesaband (klebende Seite zum Sammeln von Stäuben) und Dünnschichtfolien mit verschiedener Beschichtung anwendbar.

Mit Adsorbentien imprägnierte Filterpapiere könnten auch wohl zur Probenahme für Luft- und Wasseranalysen verwendet werden. Auf demselben Filterpapier könnte dann die Messung erfolgen (mit einem geeigneten Reaktionssystem).

Für den thermischen Effekt entscheidend ist nicht so sehr die Verteilung des Katalysators als dessen absolute Gesamtmenge, sofern sie nur tatsächlich vom Reagenstropfen bedeckt wird (was ja für diese Technik eine notwendige Bedingung ist).

Die durch verschiedene Verteilung des Katalysators auftretenden Abweichungen des Meßwertes lagen unterhalb der Fehlergrenze der Einzelbestimmung.

Der Einfluß der Flächenkonzentration wurde folgendermaßen untersucht:

Eine Menge von $27,2 \mu\text{g}$ Mangan wurde mit Hilfe eines Ringofens (61) in eine 70 mm lange , scharf ausgebildete Ringzone gewaschen. 12 mm dieses Ringes lagen unter dem Reagenstropfen (Wasserstoffperoxid) , das entspricht einer Manganmenge von $4,7 \mu\text{g}$ und einer Flächenkonzentration von etwa $2 \mu\text{g Mn} / \text{mm}^2$ (Die Breite der Ringzone wurde dabei mit 0,2 mm angenommen).

Der thermische Effekt bei der Messung (vgl. später, Seite 124) war gleich mit demjenigen, der erhalten wurde, wenn $4,7 \mu\text{g Mn}$ in einem Tropfen ($10 \mu\text{l}$) mit einer Fläche von 9 mm aufgetragen wurde. Die Flächenkonzentration ist im letzteren Fall etwa $0,07 \mu\text{g Mn} / \text{mm}^2$, also fast 30 mal weniger als im ersten Fall.

Im Folgenden werden Beispiele für diese Technik der thermometrischen Indikation von Reaktionen mit einem festen (fixierten) Katalysator beschrieben:

BESTIMMUNG VON SILBER

Metallisches Silber katalysiert in fein verteilter Form den exothermen Zerfall von Wasserstoffperoxid (58).

Nach einigen Vorversuchen auf Fotopapier und auf Dünnschichtfolie (Merck, Kieselgel 60 , mit Wachsring-Barrieren) erwies sich jedoch die Verwendung von Filterpapier als Träger als besser.

Durch Zusatz von Ammoniak zu Wasserstoffperoxid konnte die Reproduzierbarkeit wesentlich verbessert werden.

Ausführung der Bestimmung von Silber

Das vorbereitete (mit Wachsbarrrieren und Tesaband vgl. Seite 120, ausgerüstet) Filterpapier wird mit 15 %iger Ascorbinsäurelösung gesprüht und getrocknet. 20 μ l einer Silber-Probeflösung (die 5,4 - 54 μ g Ag^+ enthalten) werden in die Mitte des Wachsrings aufgetragen.

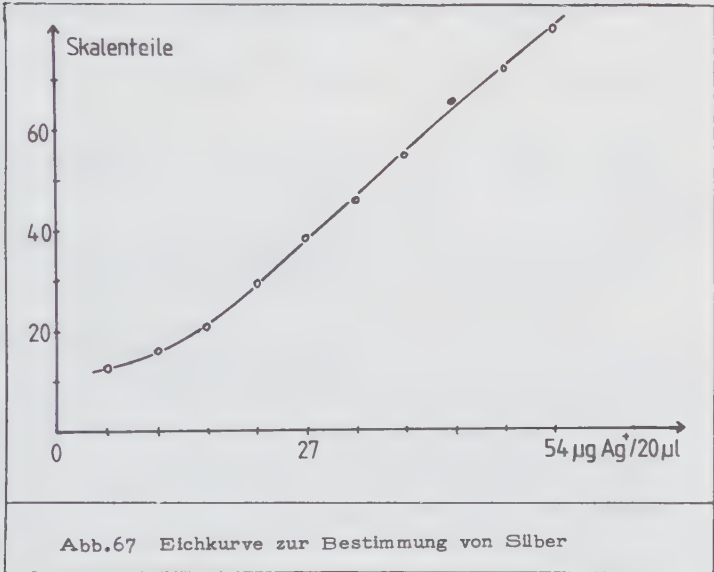
Nach leichtem Antrocknen (ca 1/2 min) werden 200 μ l der Reagenslösung (4 ml Wasserstoffperoxid 30 %ig mit 1 ml 2 N Ammoniak versetzt) auf die Reaktionszone gegeben, so daß sich ein durch den Wachsring begrenzter Tropfen ausbildet.

Der Thermistor wird dann sofort auf die Mitte der Reaktionszone gesetzt (vgl. Apparat Abb. 64) und der Temperatureffekt wird registriert. Die Zeit für eine Messung kann 1/2 - 5 min betragen; das Erreichen des Maximums einer Meßkurve (allgemein dargestellt in Abb. 65) muß abgewartet werden. Die Höhe des Maximums wird ausgewertet.

Ergebnisse

Die Abb. 67 zeigt die aus Silbernitrat-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von $5,4 - 54 \mu\text{g Ag}^+ / 20 \mu\text{l}$ erhaltene Eichkurve.

Jeder Eichwert wurde dreimal gemessen, der Mittelwert wurde verwendet.



Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Silberproben zeigt die Tabelle 23.

Die Probenwerte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelbestimmungen.

Tabelle 23 Bestimmung von Silber Alle Werte in $\mu\text{g Ag}^+ / 20 \mu\text{l}$											
gegeben	5,4	9,8	13,5	17,8	29,2	37,8	42,1	43,2	50,7	54,0	
gefunden	5,9	9,2	11,4	18,9	29,7	38,8	42,1	43,2	51,3	52,9	

BESTIMMUNG VON MANGAN

Mangandioxid katatysiert den Zerfall von Wasserstoffperoxid in neutraler Lösung (62).

Aus Mangan(II)salzlösungen entsteht Mangandioxid in alkalischer Lösung durch Oxidation mit Luftsauerstoff.

Ausführung der Bestimmung von Mangan

Auf das präparierte Filterpapier (Wachsring, Tesaband vgl. Seite 120) werden 10 μ l der Mangan-Probelösung (Mangansulfat) aufgetragen. Dann wird die noch feuchte Papierfläche 15 sec über konzentriertem Ammoniak geräuchert. Dabei entsteht bekanntlich durch Luftsauerstoff Mangandioxid.

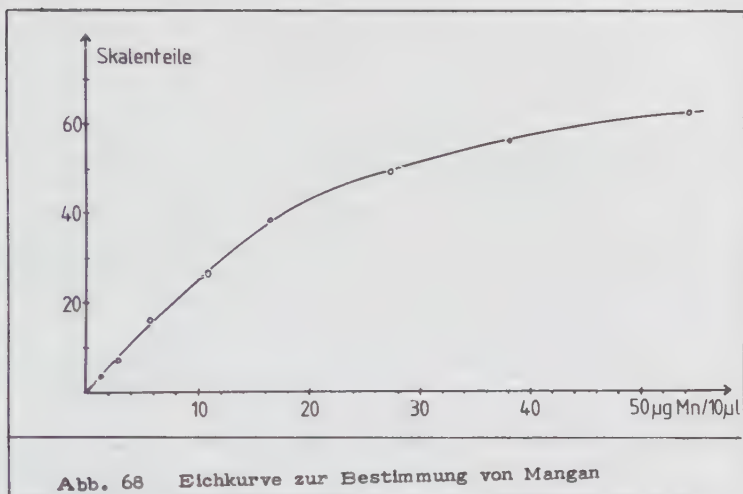
Danach werden 200 μ l Wasserstoffperoxid (5 %ig) aufgetragen, der Thermistor wird in die Mitte des Tropfens gestellt und der Temperatureffekt wird gegen die Reaktionszeit registriert . Als Meßwert wird die Höhe des maximalen Anstiegs der Temperaturkurve aus dem Schreiberdiagramm ausgewertet. Die Eich- bzw. Probenwerte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

Ergebnisse

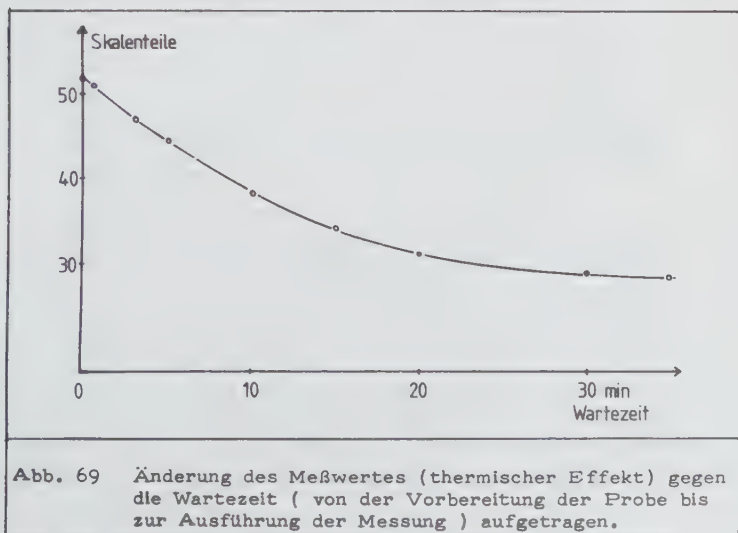
Mit Mangansulfat-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 1,4 - 54,4 μ g Mn / 10 μ l wurde die in der Abb. 68 gezeigte Eichkurve erhalten. (Seite 125)

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Manganproben zeigt die Tabelle 24 .

Tabelle 24		Bestimmung von Mangan										
		Alle Werte in μ g Mn / 10 μ l										
gegeben		2,7	3,8	5,4	7,0	8,1	10,8	17,3	23,2	40,5	52,9	
gefunden		3,0	4,4	5,6	7,1	7,5	10,0	14,3	21,8	38,2	54,3	



Trocknet die Mangan-Probeflösung auf dem Filterpapier nach dem Räuchern mit Ammoniak, so wird ein um so geringerer Meßwert erzielt, je länger die Zeit zwischen dem Räuchern und dem Auftragen der Reaktionslösung (Messung) ist. **Abb. 69** zeigt den Abfall der katalytischen Aktivität mit der Trocknungszeit für einen mittleren Probenwert (27,2 µg Mn). Auch durch erneutes Anfeuchten ist die katalytische Aktivität des frisch gefällten Braunsteins nicht wieder zu erreichen.



BESTIMMUNG VON JODID

Die Reaktion von Cer (IV) mit Arsen (III) wird durch Jodid katalysiert (63,64).



Mit thermometrischer Indikation wurde dieses Reaktionssystem bereits für einen "Thermostaten" verwendet (65).

Hier wird die Bestimmung eines festen Jodids, welches auf auf Filterpapier fixiert vorliegt so ausgeführt, daß die Reagenzien (Cer- und Arsenlösung) als Lösung auf die feste Probe aufgetragen wird.

Da die Cer-Arsen-Reaktion nicht sehr stark exotherm ist, gestattet diese Methode nicht die Bestimmung von so kleinen Katalysatormengen wie die hier sonst verwendeten Reaktionssysteme.

Ausführung der Bestimmung von Jodid

Filterscheibchen ($\phi = 1,5 \text{ cm}$) werden in Abständen auf die klebende Seite eines Tesabandes (Beiersdorf) gedrückt. Die Nebemasse um das Filterscheibchen herum wirkt gleichsam als Barriere und verhindert ein Verlaufen der Reagenslösung über den Rand des Papiere hinaus. (vgl. auch Seite 120).

Auf das Scheibchen werden 20 μl einer Jodid-Probeflösung vorgelegt. Dann werden zuerst 100 μl einer Cer(IV)-sulfatlösung (3 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in 100 ml 2 N H_2SO_4) und danach 100 μl einer Arsen(III)-Lösung (10 g As_2O_3 werden in 100 ml 2 N NaOH gelöst und mit 4 N H_2SO_4 neutralisiert) aufgetragen.

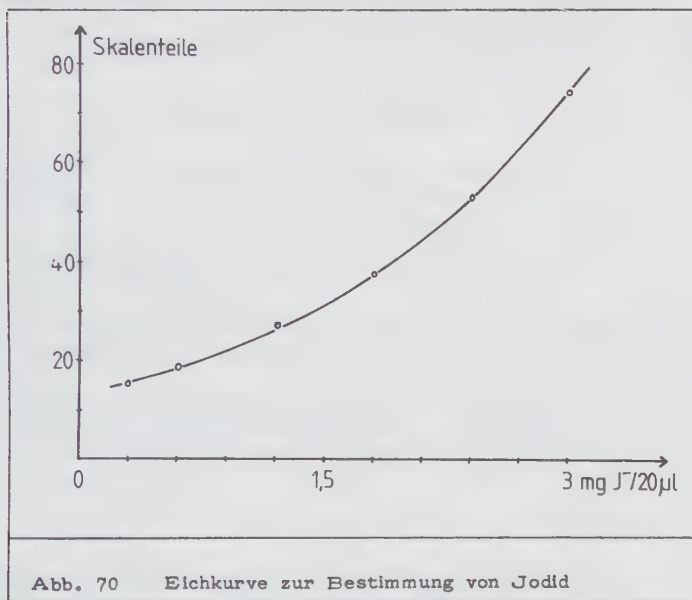
Der Thermistor wird dann sofort in die Mitte des Tropfens gebracht und der Temperaturanstieg mit dem Kompensationsschreiber registriert.

Als Meßgröße für die Jodidkonzentration wird in diesem Fall aus dem Schreiberdiagramm die Höhe des Temperaturanstiegs eine Minute nach dem Start der Reaktion (in Skalenteilen) ausgewertet. Weil bei diesen Messungen das Abwarten des Maximums der Temperaturkurve zu lange dauern würde, wurde die Auswertung nach der "fixed time " Methode vorgenommen.

Ergebnisse

Mit Natriumjodid-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von $0,3 - 3 \text{ mg J}^- / 20 \mu\text{l}$ wurde die in Abb. 70 gezeigte Eichkurve erhalten.

Die Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen für jeden Eich- bzw. Probenwert wurden verwendet.



Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Natriumjodid-Proben zeigt die Tabelle 25.

Tabelle 25		Bestimmung von Jodid								
		Alle Werte in mg J ⁻ / 20 μl								
gegeben	0,30	0,54	0,72	1,14	1,62	1,70	2,10	2,10	2,70	3,00
gefunden	0,36	0,45	0,66	1,05	1,50	1,86	2,16	2,25	2,64	3,00

BESTIMMUNG VON THIOSULFAT

Mit der gleichen Arbeitsweise wie bei der eben beschriebenen Bestimmung von Jodid können auch Katalysatoren der Jod-Azid-Reaktion (vgl. Seite 38) bestimmt werden.

Als Beispiel wird hier nur die Bestimmung von Thiosulfat beschrieben.

Ausführung der Bestimmung von Thiosulfat

Auf Filterpapierscheibchen , wie für die Bestimmung von Jodid beschrieben, werden 20 μl einer Thiosulfat-Probeflösung aufgetragen.

200 μl einer Jod-Azid-Lösung (7 g NaN_3 werden in N/10 Jodlösung gelöst) werden hinzugegeben.

Der Thermistor wird dann sofort in die Mitte des Reaktionstropfens gebracht und der Temperaturanstieg gegen die Zeit registriert.

Als Meßgröße für die Thiosulfatkonzentration wird der maximale Anstieg der Temperaturkurve aus dem Schreiberdiagramm ausgewertet (in Skalenteilen).

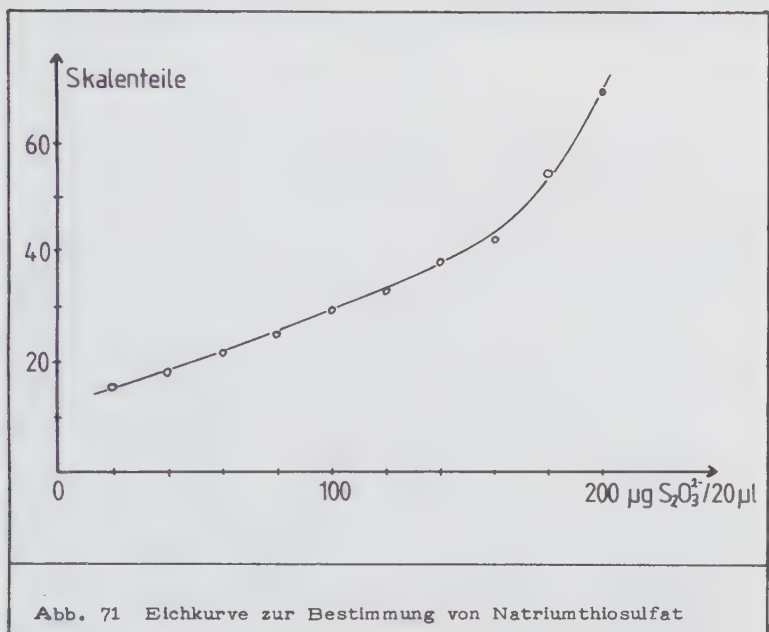
Ergebnisse

Mit Natriumthiosulfat-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 20 - 200 $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-}$ / 20 μl wurde die in Abb. 71 gezeigte Eichkurve erhalten.

Die Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen für jeden Eich- bzw. Probenwert wurden verwendet.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Thiosulfatproben zeigt die Tabelle 26 .

Tabelle 26		Bestimmung von Thiosulfat									
		Alle Werte in $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-}$ / 20 μl									
gegeben	20	56	62	76	90	100	122	150	168	200	
gefunden	30	64	58	70	96	112	116	140	172	194	



Mit diesem Reaktionssystem wurden einige Vorversuche mit schwerlöslichen Metallsulfiden ausgeführt, die auf dem Filterpapier gefällt worden sind (PbS, CuS, CdS). Diese Sulfide katalysieren die Jod-Azid-Reaktion, der Ablauf der Reaktion ist durch sehr langsame Entfärbung der Reagenslösung zu beobachten.

Für eine thermometrische Indikation verlief die Reaktion jedoch zu langsam.

Zwar zeigte sich eine Beschleunigung der Reaktion, wenn sie bei erhöhter Temperatur (70°C) ausgeführt wurde, jedoch wären für die Thermometrie bei höherer Temperatur apparative Änderungen nötig. Daher wurde die Bestimmung von Metallsulfiden auf diese Weise nicht weiter untersucht.

C CHARAKTERISIERUNG VON BODENPROBEN

Die hier entwickelte Lochplattentechnik ist apparativ wenig aufwendig, die benötigten Geräte sind leicht zu handhaben und transportabel.

Um die Möglichkeit der Anwendung für eine bestimmte Probenart anzudeuten, wurden pulverisierte Bodenproben untersucht. Diese wurden in einer Lochplatte (vgl. Seite 82) mit verschiedenen Reagenzien versetzt. Ergibt sich dabei eine Temperaturänderung, die entweder durch das Lösen selbst oder durch eine chemische Reaktion (ggf. Katalyse durch Bodenbestandteile) verursacht wird, so sind Rückschlüsse auf die Art und die Menge einiger Bodenbestandteile möglich. (66).

Hier soll gezeigt werden, daß mit verschiedenen Reagenslösungen mit Hilfe der thermischen Effekte Information über eine Bodenprobe erhalten werden kann, die bei verschiedenen Proben unterschiedlich ist, die also für eine bestimmte Bodenprobe charakteristisch ist. (FINGERPRINT).

Die Auswahl der Reagenslösungen , die zu einer Bodenprobe gegeben werden ist hier zufällig : Wasser, Salzsäure, Natronlauge und Salpetersäure sind allgemein übliche Reagenzien . Wasserstoffperoxid allein oder mit Ammoniak bzw. Triäthylentetramin versetzt, sind Reagenzien, die in dieser Arbeit zur Bestimmung von katalytisch aktiven Substanzen benutzt wurden. Also lassen auch katalytisch aktive Bodenbestandteile mit diesen Reagenzien deutliche thermische Effekte erwarten.

Ausführung der Messungen

Die Versuchsanordnung (Lochplattentechnik) wurde bereits beschrieben (Seite 82). Zum Füllen der Lochplatte 24 Bohrungen, deren Maße hier anders gewählt wurden: ($\varnothing = 0,7$ cm, Tiefe 0,5 cm) wurde etwa 3,5g Substanz benötigt.

Jeweils 150 μ l folgender Lösungen werden nacheinander zu jeweils neuen Anteilen derselben Bodenprobe gegeben:

1. dest. Wasser
2. Salzsäure, halbkonzentriert
3. Salpetersäure , halbkonzentriert
4. Natronlauge, halbkonzentriert
5. Wasserstoffperoxid, 30 %ig
6. 5 ml Wasserstoffperoxid (30 %ig) + 5 ml 2 N Ammoniak
7. 5 ml Wasserstoffperoxid (30 %ig) + 5 ml Triäthylen-tetramin (2 %ig in Wasser) + 0,5 ml 2 N Ammoniak

Zur Messung des thermischen Effektes wird diese Lösung jeweils an den eingetauchten Thermistor pipettiert (Eppendorfpipette). Die Temperaturänderung wird mit einem Kompensationsschreiber gegen die Zeit registriert.

Die Temperatur kann entweder schnell einen bestimmten Wert erreichen, und diesen entweder eine ausreichende Zeit beibehalten (Niveau) oder sofort wieder abfallen (Maximum). Die Höhe des Niveaus oder des Maximums wird aus dem Schreiberdiagramm in mV als Meßwert ausgewertet.

Es ist auch möglich, daß der Temperaturverlauf während der Messung sich stetig ändert (abfallen oder ansteigen). In diesen Fällen wurde ein Meßwert nach der "fixed time" Methode ausgewertet : 40 sec nach der Zugabe der Reagenslösung wird die Temperaturänderung in mV gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen mit 10 verschiedenen Bodenproben zeigt die Tabelle 27.

Die Bodenproben wurden einschließlich wichtiger Analysendaten über die chemische Zusammensetzung vom Institut für Bodenkunde der Universität Freiburg zur Verfügung gestellt.

In den Spalten 3 - 9 der Tabelle 27 sind die thermischen Effekte in mV angegeben. Falls der Meßwert nach der "fixed time" Methode ausgewertet wurde, ist dies durch "anst." für steigende und durch "abf." für fallende Meßkurven gekennzeichnet.

In den Spalten 10 - 14 sind einige Analysendaten (Institut für Bodenkunde) angegeben.

Tabelle 27 Ergebnisse der Untersuchung zur Charakterisierung von Bodenproben

1 Boden Proben Nr.	2 Farbe	Thermische Effekte in bei Zugabe von :							mV	Analysendaten vom Institut f. Bodenkunde					
		3 H ₂ O	4 HCl	5 HNO ₃	6 NaOH	7 H ₂ O ₂	8 H ₂ O ₂ +NH ₃	9 H ₂ O ₂ +TETA		10 Fe %	11 Mn %	12 Mg/Ca %	13 Cu ppm		
3026	braun	-30	0	+10	-15	-30 abf.	+750	+250		2,44	0,13	0,6/3,6	-		
2159	dunkel braun	-25	-15 abf.	-10	-15	-25	+70 anst.	+20		3,5	0,03	0,6/0,7	4,0		
2803	hellrot	-5	+2	+20	0	-5	0	0		5,9	0,20	0,2/1,3	9,7		
1087	dunkel braun	0	+45	+40	+50	+2000	+1800	+1800		74,0	146	48 /4	-		
2487	oker	0	+32	+35	+20	+15 anst.	0	+40 anst.		387	0,24	1,8/0,2	3,6		
1861	hellrot	0	-22	+10	0	+20	+50 anst.	+280		8,3	0,12	0,5/1,5	17,7		
2162	braun	-10 abf.	+25 anst.	+20 anst.	+20	0	+400	+210		41,2	0,17	4,5/2,8	6,0		
2742	ocker	0	+140	+180	+5	+120	+100	+100		14,7	0,6	15,4/120,7	-		
877	braun	0	+30	+35	+28	+10 anst.	+220	0		17,4	0,14	4,6/1,6	6,0		
1073	hellrot	-10 abf.	0	+10	0	-5 abf.	+20 anst.	0		6,1	0,1	0,6/1,4	2,7		

Diskussion der Ergebnisse

Die thermischen Effekte sollten prinzipiell mit dem Gehalt an bestimmten Bodeninhaltsstoffen, korrelierbar sein.

Die gemessenen Unterschiede der thermischen Effekte, die mit dieser Analysenmethode erhalten werden, lassen erwarten, daß eine solche Korrelation erfolgreich möglich sein wird.

Dazu wäre es nötig, eine Reihe gleicher Bodenarten mit verschiedenem Gehalt an gleichen Inhaltsstoffen zu untersuchen.

Diese wenigen Messungen zeigen bereits deutlich, daß bei einem Reagens mit verschiedenen Bodenproben, ebenso wie bei verschiedenen Reagenzien, mit einer Bodenprobe sehr unterschiedliche thermische Effekte gemessen werden. Deswegen ist eine Charakterisierung von Bodenproben (in Art und Zusammensetzung) aussichtsreich.

Einige Korrelationen zwischen thermischem Effekt und Bodeninhaltsstoff können bereits mit diesen Messungen angedeutet werden:

1. Mit steigendem Carbonatgehalt (ein Teil des Calciums und Magnesiums liegt als Carbonat vor) steigt auch der thermische Effekt bei der Zugabe von Säuren (Nr. 2742 und Nr. 1087).
2. Mangan in der Bodenprobe (Nr. 1087, Nr. 2742) kann den Zerfall von Wasserstoffperoxid katalysieren. Die Zusätze (NH_3 bzw. TETA) haben hier offenbar keine aktivierende Wirkung.
3. Andererseits ist es auch möglich, daß mit Wasserstoffperoxid allein kein thermischer Effekt gemessen wird, sondern nur, wenn die Zusätze (sowohl NH_3 als auch TETA) dabei sind (Nr. 2162 und Nr. 3026).
4. Möglicherweise durch den hohen Humusgehalt (Nr. 877 und Nr. 2159, dunkle Farbe) ergibt sich nur mit Wasserstoffperoxid mit Ammoniak, nicht aber mit Wasserstoffperoxid allein oder mit TETA als Zusatz, ein hoher thermischer Effekt.

IV KATALYTISCH KINETISCHE BESTIMMUNGEN

=====

IN EINEM REAKTIONSSYSTEM MIT ZWEI

=====

FLÜSSIGEN NICHT MITEINANDER

=====

MISCHBAREN PHASEN

=====

Im letzten Abschnitt wurden Reaktionssysteme beschrieben, bei denen die miteinander reagierenden Stoffe (Reagens und Katalysator) in zwei verschiedenen Phasen (flüssig und fest) eingesetzt wurden.

Die eigentliche chemische Reaktion kann dann an der Phasengrenzfläche (heterogen) ablaufen, oder es löst sich der feste Stoff und die Reaktion läuft homogen in der Lösung ab.

Diese beiden Möglichkeiten gelten auch für alle anderen Reaktionssysteme, bei denen die reagierenden Stoffe in zwei verschiedenen Phasen eingesetzt werden. Also ausser fest- flüssig sind noch die Phasenkombinationen fest-fest , flüssig-flüssig , flüssig-gasförmig und fest-gasförmig möglich.

Zur Phasenkombination flüssig-flüssig sollen in diesem Abschnitt einige Beispiele zur katalytisch kinetischen Bestimmung von Katalysatoren beschrieben werden. Es liegt zB. ein Reaktionspartner der katalysierten Reaktion in einer Lösung vor, die mit der Lösung der anderen reagierenden Stoffe (Reaktionspartner und/oder Katalysator) nicht mischbar ist.

Hier werden Kombinationen organischer Lösungsmittel mit wässrigen Lösungen verwendet. Zwei nicht miteinander mischbare organische Phasen sind auch denkbar.

Es sei darauf hingewiesen, daß natürlich auch nicht-katalysierte Reaktionen in dieser Art für eine kinetische Bestimmungsmethode verwendbar sind. Bei katalysierten Reaktionen sind auch Substrat-Bestimmungen so möglich.

Für die technische Ausführung dieser Reaktionen, bei denen die reagierenden Stoffe in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen eingesetzt werden, sind in dieser Arbeit zwei Verfahren entwickelt worden:

1. In den beiden übereinanderliegenden Phasen wird der Ablauf der katalysierten Reaktion thermometrisch verfolgt.
2. Ein Fallrohr ist mit einer flüssigen Phase gefüllt. Ein Tropfen der zweiten flüssigen Phase höherer Dichte fällt durch die leichtere Phase hindurch. Die in den beiden Phasen gelösten Stoffe können während des Fallens miteinander reagieren. Eine Veränderung des Tropfens wird durch einfache Beobachtung (visuell) verfolgt. Der Katalysator kann sich sowohl in der einen als auch in der anderen Phase befinden.

Diese beiden Techniken werden im Folgenden mit einigen Analysenbeispielen beschrieben.

1. KATALYTISCH KINETISCHE BESTIMMUNGEN IN EINEM REAKTIONSSYSTEM MIT ÜBEREINANDERGESCHICHTETEN PHASEN

Bei dieser Arbeitstechnik werden die beiden flüssigen Phasen, in denen die reagierenden Stoffe gelöst sind, in einem Reaktionsgefäß übereinander geschichtet. Ist die chemische Reaktion (Indikatorreaktion) mit einem thermischen Effekt verbunden, so kann ihr Ablauf thermometrisch verfolgt werden.

Bei exothermen Reaktionen (wie sie hier beschrieben werden) verteilt sich die Reaktionswärme ungleichmäßig über beide Phasen. Dies kann zB. dadurch verursacht sein, daß die Reaktion in nur einer Phase (nahe der Grenzfläche) abläuft, daß die Wärme also in einer Phase entsteht und durch die Konvektionsbarriere (Phasengrenzfläche) nur wenig auf die andere Phase übertragen wird. Auch bei einer heterogen an der Phasengrenzfläche ablaufenden Reaktion ist eine ungleiche Wärmeverteilung wahrscheinlich.

Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Phasen ändert sich während der Reaktion. Sie ist ein Maß für den Ablauf und damit für die Geschwindigkeit (auch natürlich für die Katalysatorkonzentration) der katalysierten Reaktion.

Apparatur

Abb. 72 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. In einem Dewargefäß (a) (vgl. auch Seite 14) befinden sich die beiden Phasen P1 und P2 übereinander. Je ein Thermistor (b und c) taucht etwa in die Mitte der beiden Phasen ein. Ein motorgetriebener Rührstab (d), an welchem zwei Rührer befestigt sind, gestattet ein gleichmäßiges langsames Rühren jeder Phase für sich. (b=c= ITT/SEL F 15 D).

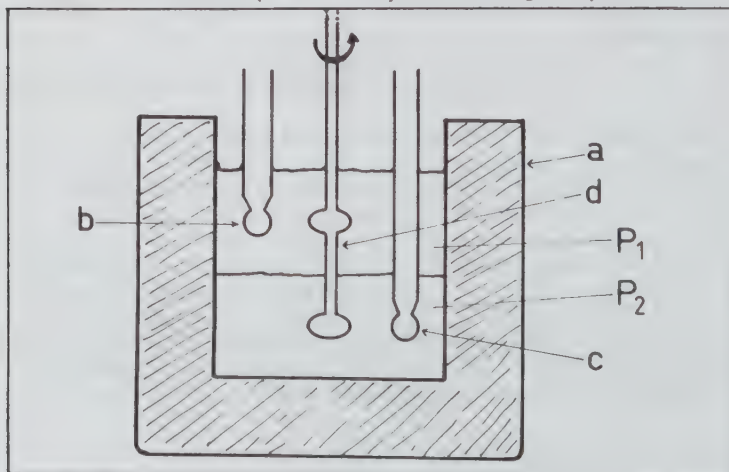


Abb. 72 Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung des thermischen Effektes in zwei Phasen P₁ und P₂. Bezeichnungen siehe Text .

Beide Thermistoren sind elektrisch in der Diagonalen derselben Wheatstoneschen Brücke angeordnet. Ihre Widerstandsänderungen kompensieren sich dadurch teilweise, aber der Meßwert ist besser reproduzierbar.

Der Ablauf der Reaktion ist stark von der Geschwindigkeit des Rührens abhängig. Wird nicht gerührt, so ist der Ablauf der Reaktion nur langsam, da er diffusionsabhängig ist. In der langen Zeit kann sich dann die Wärme über beide Phasen verteilen, so daß die Temperaturdifferenz dadurch nur gering bleibt.

Durch das Rühren verläuft die Reaktion schneller, in der gleichen Zeit haben mehr miteinander reagierende Stoffe Kontakt.

Es soll durch das Rühren aber nicht die Phasengrenzfläche gestört werden, weil sonst die Wärmeverteilung über beide Phasen zu gleichmäßig ist.

Für diese Technik werden zwei Beispiele beschrieben, bei denen der Katalysator sich entweder in Wasser (zusammen mit einem zweiten Reaktanden) oder in einem organische Lösungsmittel befindet.

BESTIMMUNG VON CYSTEIN

Cystein katalysiert die exotherme Reaktion von Jod mit Azid (vgl. auch Seite 50).

Die reagierenden Stoffe können in zwei Phasen eingesetzt werden. Jod wird in organischer Phase (Chloroform) vorgelegt, Natriumazid, Jodid und der zu bestimmende Katalysator werden in der wässrigen Phase gelöst.

Ausführung der Bestimmung von Cystein

Folgende Lösungen werden bereitet:

Die organische Phase ist mit Jod gesättigtes Chloroform.

Zur Herstellung der wässrigen Phase werden 7 g Natriumjodid und 12,5 g Natriumazid in 300 ml dest. Wasser gelöst.

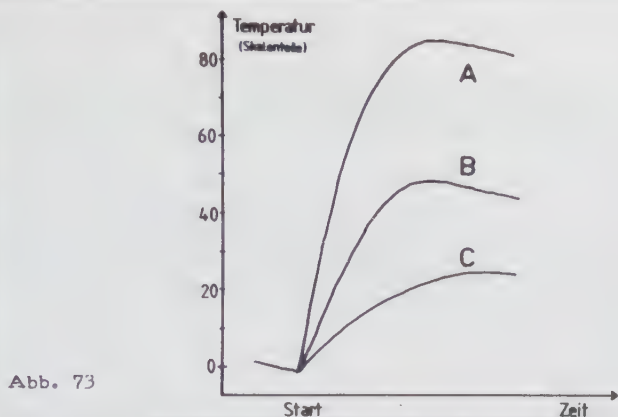
3 ml dieser wässrigen Lösung werden zusammen mit 4 ml der Chloroformlösung in das Reaktionsgefäß gegeben. Die Thermistoren werden in die Phasen getaucht (die organische Phase ist unten) und der Schreiber wird gestartet.

Zum Start der Reaktion wird 1 ml der Cystein-Probe lösung zum Reaktionsansatz gegeben.

Die Cysteinmenge (33,2 - 332 μ g) verteilt sich auf 4 ml Wasser, daher wird die Konzentrationsangabe hier auf 4 ml bezogen.

Abb, 73 zeigt als Beispiel den Verlauf von Schreiberkurven für drei verschiedene Cysteinkonzentrationen.

Als Maß für die Katalysatorkonzentration wurde die maximale Höhe der Meßkurve (Temperaturdifferenz) aus dem Schreiberdiagramm ausgewertet.



Schreiberkurven. Änderung der Temperatur während der Reaktion für verschiedene Cystein-Konzentrationen.
A = 300 µg Cystein/4 ml, **B** = 100 µg Cystein / 4 ml,
C = 50 µg Cystein / 4 ml.

Ergebnisse

Abb. 74 zeigt die mit Cystein-Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 33,2 - 332 µg Cystein/4 ml erhaltenen Eichkurve.

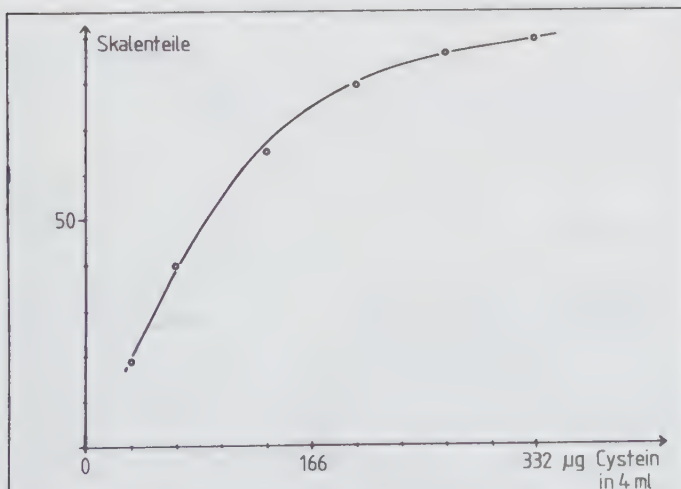


Abb. 74 Eichkurve zur Bestimmung von Cystein

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Cysteinproben zeigt die Tabelle 28.

Tabelle 28 Bestimmung von Cystein										
Alle Werte in μg Cystein / 4 ml										
gegeben	33,2	47,2	62,4	97,1	133,2	144,3	170,6	241,4	283,8	328,7
gefunden	36,0	41,6	49,9	99,8	149,8	156,4	166,5	249,7	283,0	339,5

BESTIMMUNG VON KUPFER

Der Kupfertetramminkomplex katalysiert die Zersetzung von Wasserstoffperoxid.
(vgl. auch Seite 21).

Bei dieser Bestimmung wird der Katalysator (Kupfer) als Kupferdithizonat in einer organischen Phase (Chloroform/Dichloräthan) eingesetzt. Wasserstoffperoxid und Ammoniak sind in der wässrigen Phase gelöst.

Ausführung der Bestimmung von Kupfer

Zur Bereitung der organischen Phase werden 50 mg Dithizon in einer Mischung von 200 ml Chloroform und 40 ml Dichloräthan gelöst.

10 ml einer Kupfer-Probe- oder Eichlösung werden im Scheidetrichter 1 min lang mit 5 ml dieser Dithizonlösung geschüttelt. Dabei geht Kupfer als Kupferdithizonat in die organische Phase.

Nach dem Absitzen werden 4 ml der Kupferdithizonatlösung in das Reaktionsgefäß gegeben.

Diese Extraktion weicht von dem üblichen Vorgehen (67) ab. Es braucht hier nicht festgestellt zu werden, wieviel Kupfer letztlich in der organischen Phase vorhanden ist, da die Eich- und Probelösungen gleich behandelt werden.

Die wässrige Phase ist eine Mischung von 3 ml Wasserstoffperoxid (30 %ig) und 1 ml 2 N Ammoniak. Sie wird im Reaktionsgefäß über die organische Phase geschichtet.

Die Thermistoren werden in die Mitte der beiden Phasen getaucht, gleichzeitig werden der Rührer und der Schreiber gestartet.

Der langsame Temperaturanstieg wird 1 min lang registriert, der dann erreichte Wert der Schreiberkurve wird als Meßwert verwendet ("fixed time" Methode).

Ergebnisse

Mit Kupfer-Eichlösungen, die wie oben beschrieben aus anfänglich 10 ml einer Kupferacetatlösung mit 5 - 50 μg Cu / 10 ml , hergestellt wurden , wurde die in Abb. 75 gezeigte Eichkurve erhalten.

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Kupferproben zeigt die Tabelle 29.

(Drei Messungen für jeden Eich- und Probenwert).

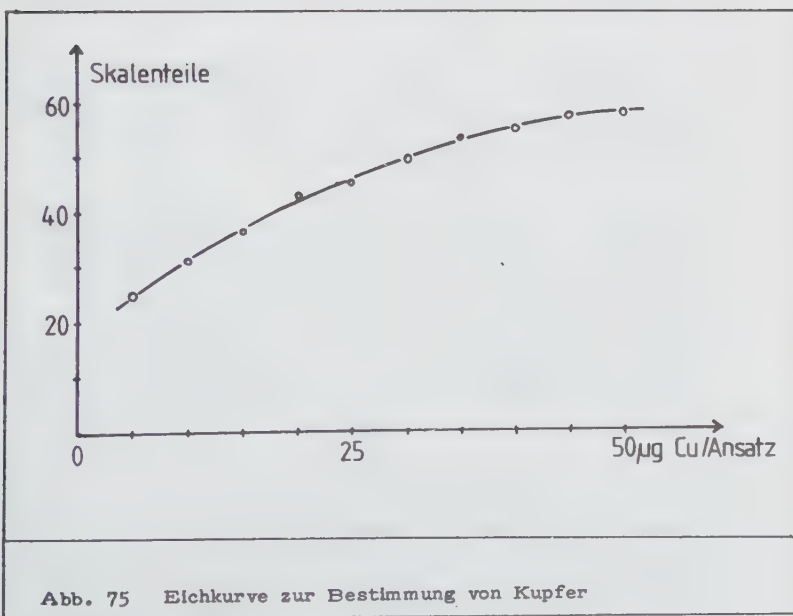


Tabelle 29		Bestimmung von Kupfer									
		Alle Werte in $\mu\text{g Cu}^{2+}/10\text{ ml}$ ursprünglicher wässriger Probelösung									
gegeben	5,0	8,8	12,0	16,2	19,8	25,3	29,5	35,0	49,2		
gefunden	5,0	8,5	12,0	17,4	20,0	25,0	29,0	34,5	45,0		

2. KATALYTISCH KINETISCHE BESTIMMUNGEN IN EINEM ZWEIFHASEN - SYSTEM MIT EINEM FALLROHR

Für diese Arbeitstechnik wurde die folgende apparative Anordnung gewählt:

Ein langes Glasrohr enthält in einer Phase die Lösung eines Teiles der reagierenden Stoffe eines Reaktionssystems. Der andere Teil ist in einer Phase gelöst, die mit der ersten nicht mischbar ist, die aber eine höhere Dichte besitzt.

Ein Tropfen definierter Größe der schwereren Phase wird nun in das oben offene Glasrohr gegeben. Während er durch die leichtere Phase hindurchfällt kann die Reaktion stattfinden.

Bevor der Tropfen am unteren Ende des Glasrohres ankommt sollte die Reaktion so weit fortgeschritten sein, daß eine Veränderung des Tropfens zB. visuell erkennbar ist.

Abb. 76 zeigt die verwendete Apparatur. Das Fallrohr (a) wird von unten mit einer Lösung (Phase I, P_1) beschickt. Durch die geeignete Stellung der beiden Dreiwegehähne (b und c) wird die jeweils leichtere Phase mit Hilfe der Glasspritze (e) aus dem Vorratsbehälter (d) bis 1 cm unter den oberen Rand des Glasrohres gedrückt.

Die zweite schwerere Phase (P_2) wird tropfenweise mit der Kolbenbürette (Infusionspumpe, Braun Melsungen) (f) durch die Kapillarspitze (g) direkt in die erste Phase eingebracht.

Eine Ansicht der verwendeten Apparatur zeigt das Foto Abb. 77.

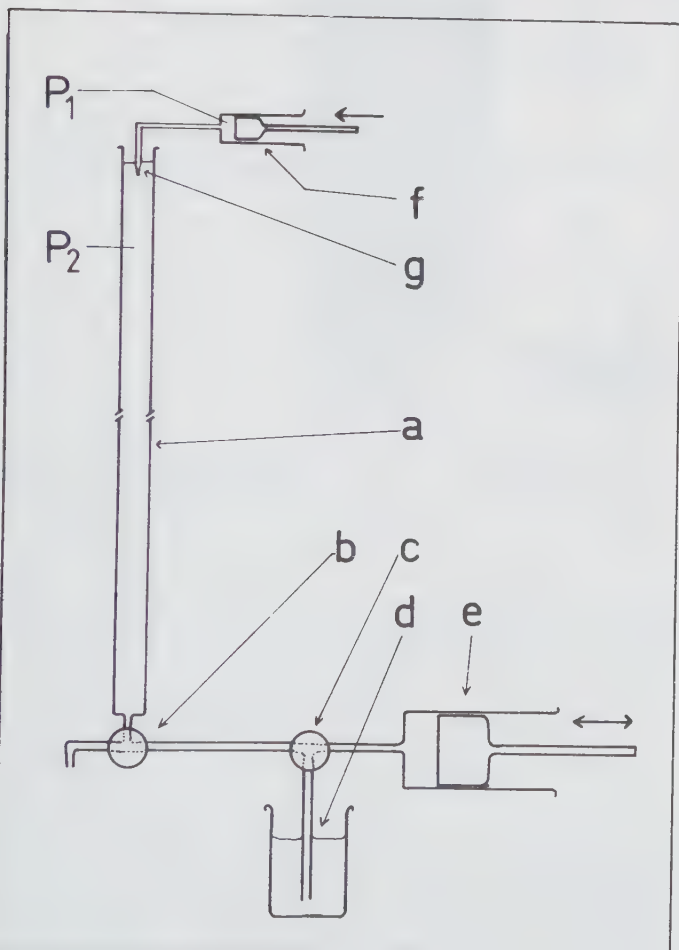


Abb. 76 Schematische Darstellung der Apparatur zur Fallrohr - Technik für die Reaktion in zwei Phasen P_1 und P_2 .

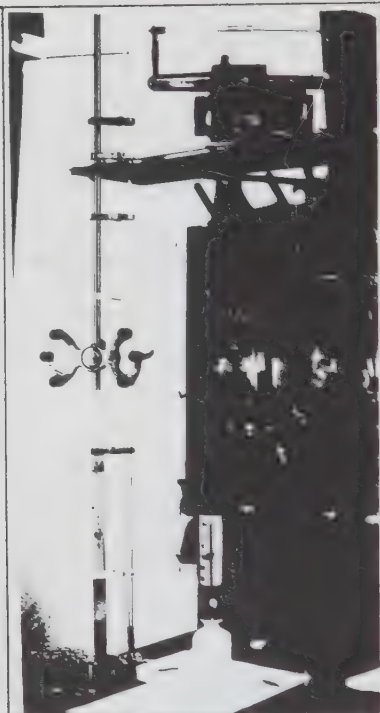


Abb. 77

Ansicht der Apparatur zur Fallrohr - Technik. Die Falltiefen für die Werte einer Eichreihe sind mit Kammern markiert.

Die Tropfengröße ist abhängig von dem Durchmesser und der Form der Kapillarspitze. Die zeitliche Folge der Tropfen wird durch eine feste Pumpgeschwindigkeit geregelt (Einstellung $75 \mu\text{l}/\text{min}$). Nach jeweils 2 - 3 Tropfen wird die Pumpe wieder gestoppt.

Die Fallgeschwindigkeit des Tropfens ist (bei jeweils gleicher Tropfengröße) regelbar durch das Dichteverhältnis der beiden Phasen.

Fällt zB. ein Tropfen der schwereren organischen Phase durch eine wässrige Phase, so kann zB. durch ein Mischungsverhältnis von Chloroform (schwerer als Wasser) mit Petroläther (leichter als Wasser) die Dichte der organischen Phase variiert werden.

Je schwerer die organische Phase in diesem Fall ist, desto schneller fällt der Tropfen durch das Fallrohr, und desto kürzer ist die Zeit, in der die reagierenden Stoffe in den beiden Phasen miteinander Kontakt haben.

Eine langsame Reaktion erfordert daher eine lange Kontaktzeit und damit einen nur geringen Dichteunterschied der beiden Phasen.

Wenn die chemische Reaktion keine reine heterogene Grenzflächenreaktion ist (was höchstwahrscheinlich der Fall ist) , wenn also ein Teil der reagierenden Stoffe durch die Phasengrenzfläche hindurch in die andere Phase übergehen muß, dann ist die Verteilbarkeit dieser Stoffe zwischen den beiden Phasen maßgeblich für den Ablauf der Reaktion (Nernstscher Verteilungssatz) . Entgegen den Forderungen der Extraktionsanalyse dürfen hier die reagierenden Stoffe in beiden Phasen gleich gut löslich sein ($K = 1$). (68).

Eine instrumentelle Auswertung der Konzentrationsänderung in den bereits durch die Phase hindurchgefallenen Tropfen ist möglich:

Alle Tropfen sammeln sich (falls kein Gas als Reaktionsprodukt entsteht) am unteren Ende des Fallrohres, sie haben alle die gleiche Fallzeit, nach der die Reaktion praktisch gestoppt wird (wenig Kontakt mit frischer Phase) .

Die Änderung der Konzentration der im Tropfen gelösten Stoffe (Reaktand oder Produkt) ist also ein Maß für die Geschwindigkeit der abgelaufenen Reaktion ("fixed time" Methode) .

Die Konzentrationsänderung kann instrumentell mit einer Sonde gemessen werden, die im unteren Abschluß des Fallrohres angebracht ist (zB. potentiometrisch, konduktometrisch, photometrisch) .

Die Thermometrie wäre im übrigen für diese Art der instrumentellen Indikation nicht geeignet, da einerseits der Wärmeaustausch zwischen den Phasen zu gut ist, und da andererseits die Erwärmung der gesamten Lösung (große Wärmekapazität) zu gering ist.

In dieser Arbeit werden nur solche Phänomene zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet, die während des Fallens des Tropfens visuell erkennbar sind.

Die ablaufende Reaktion muß zu einer geeigneten Zeit, also vor Erreichen des unteren Endes des Fallrohres ein erkennbares Signal liefern, aus dem auf die Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden kann. Dieses Signal sollte in irgendeiner Weise in oder am Tropfen auftreten :

Bei den hier beschriebenen Beispielen für diese Analysenmethode werden zwei wesentlich verschiedene Signale zur visuellen Indikation verwendet:

Bei zwei Reaktionssystemen entstehen gasförmige Reaktionsprodukte (Stickstoff bzw. Sauerstoff) die bevorzugt an der Tropfenoberfläche sorbiert werden. Dadurch machen sie den Tropfen spezifisch leichter und bewirken nach einem Stillstand des fallenden Tropfens dessen Wiederaufsteigen.

Messbar ist dann die Falltiefe des Tropfens oder die Zeit bis zum Wiedereintreffen des Tropfens am oberen Ende (vorgegebene Markierung) des Fallrohres. Würde sich hingegen das entstandene Gas bevorzugt in der ruhenden Phase aufhalten, so wäre dieses Reaktionssystem nicht so zu verwenden.

Bei dem dritten hier für diese Arbeitstechnik beschriebenen Beispiel wird die Entfärbung eines Tropfens während des Fallens beobachtet .

Es sei erwähnt, daß auch Tropfen einer leichteren Phase unten in das Glasrohr in die ruhende Phase eingebracht werden können. Während diese aufsteigen kann eine Veränderung an ihnen beobachtet werden.

Ein Teil der reagierenden Stoffe könnte statt in einem Tropfen einer flüssigen Phase prinzipiell auch als schwererer Feststoff(oder zB. an Ionenaustauscher sorbiert) durch die zweite flüssige Phase fallen. Oder ein gasförmiger reagierender Stoff könnte durch die zweite flüssige Phase im Glasrohr aufsteigen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das Wechseln der flüssigen Phase im Glasrohr (die den Katalysator oder frische Reaktanden enthält) leicht auf ein kontinuierliches Verfahren (Durchfluß) umzustellen ist.

BESTIMMUNG VON THIOSULFAT UND THIO -

HARNSTOFF als Katalysatoren der Jod-Azid-Reaktion

Thiosulfat und Thioharnstoff katalysieren die Reaktion von Jod mit Azid, dieses Reaktionssystem wurde in dieser Arbeit bereits mehrfach verwendet (vgl. Seite 38, 103 und 128).

Als organische Phase dient eine bei 20°C gesättigte Lösung von Jod in Chloroform. Diese Jodlösung wird aus der Glasspritze (Infusionspumpe) durch die Kapillare in das Glasrohr gepumpt. Bei einer Pumpgeschwindigkeit von 75 $\mu\text{l}/\text{min}$ fällt etwa alle 1,5 sec ein Tropfen. Die immer gleich großen Tropfen haben dann ein Volumen von etwa 3 μl .

Nach jeweils zwei Tropfen wird die Pumpe wieder gestoppt, um das Fallen dieser Tropfen zu beobachten. Um eine Probe zu messen, müssen etwa 5 - 12 mal jeweils zwei Tropfen beobachtet werden.

Zur Bereitung der wässrigen Phase werden 10 g Natriumazid und 15 g Natriumjodid in 1000 ml dest. Wasser gelöst. Zu je 10 ml dieser Lösung werden 5 ml der Katalysatorlösung (Thiosulfat bzw. Thioharnstoff) gegeben. 12 ml dieser wässrigen Phase werden dann in das Glasrohr (Länge = 95 cm) gefüllt. Der obere Flüssigkeitsspiegel steht 1 cm unter dem oberen Rand des Glasrohrs, die Glaskapillare taucht 1 cm in die wässrige Lösung ein.

Fällt ein Tropfen der Jodlösung durch die wässrige Phase, in der Azid und der Katalysator gelöst ist, so kann die katalysierte Reaktion ablaufen. Hier wird mit einer gesättigten Jodlösung ein so hoher Reaktionsumsatz erreicht, daß viel Stickstoff gebildet wird. Dieses Gas wird bevorzugt am Chloroformtropfen sorbiert.

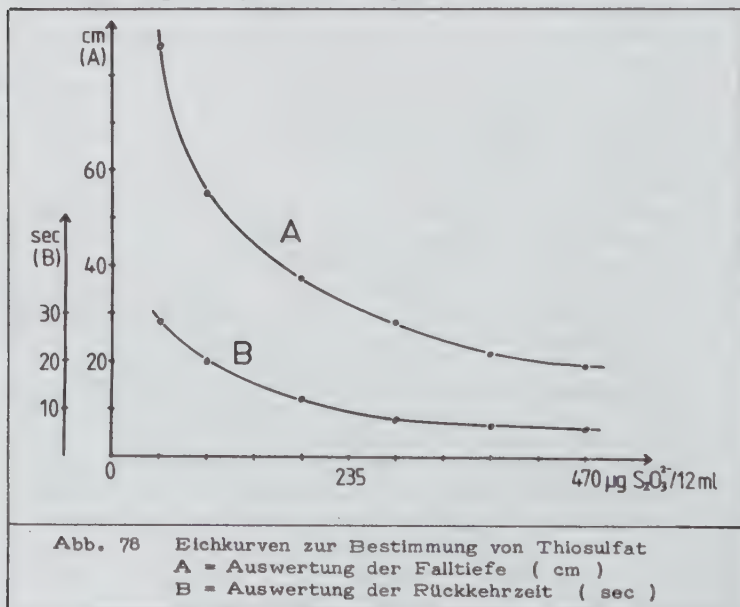
Da während der Reaktion ständig Stickstoff produziert wird, wird mit der Zeit der Tropfen (Chloroform + N_2) insgesamt immer spezifisch leichter, solange, bis er die Dichte der ihn umgebenden wässrigen Phase unterschreitet, und als Konsequenz davon wieder aufsteigt.

Je mehr Katalysator in der wässrigen Phase vorhanden ist, desto schneller verläuft die katalysierte Reaktion (Stickstoffbildung), desto weniger tief fällt der Tropfen, und desto schneller kommt er an der Abtropfstelle (Kapillarspitze) wieder an. Daher sind sowohl Falltiefe als auch die Zeit vom Abfallen bis zum wieder Ankommen der Tropfen an der Abtropfstelle (Rückkehrzeit) Meßgrößen für die Katalysatorkonzentration. Die Falltiefe wird am Glasrohr direkt in cm, die Rückkehrzeit mit einer Stoppuhr in sec gemessen.

Ergebnisse

Mit Thiosulfat - Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 47 - 470 $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-} / 12 \text{ ml}$ (Volumen der Lösung im Glasrohr) wurden die in der Abb. 78 gezeigten Eichkurven erhalten.

Die Kurve A zeigt die Auswertung der Falltiefe (in cm), zur Aufstellung der Kurve B diente die Rückkehrzeit (in sec). Die Meßwerte sind jeweils Mittelwerte aus der etwa zehnfachen Wiederholung der Beobachtung von je zwei Tropfen.



Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Thiosulfatproben zeigt die Tabelle 30 .

Tabelle 30		Bestimmung von Thiosulfat									
		Alle Werte in $\mu\text{g S}_2\text{O}_3^{2-} / 12 \text{ ml}$									
gegeben		48	61	90	99	179	198	273	368	396	472
gefunden aus der Falltiefe		48	61	87	99	188	221	283	354	401	458
gefunden aus der Rückkehrzeit		49	60	90	96	175	215	295	360	388	430

Mit Thioharnstoff - Eichlösungen im Konzentrationsbereich von $12,2 - 122 \mu\text{g Thioharnstoff} / 12 \text{ ml}$ wurden die in Abb. 79 gezeigten Eichkurven erhalten . Bestimmung und Auswertung erfolgten genauso wie bei der Bestimmung von Thiosulfat beschrieben.

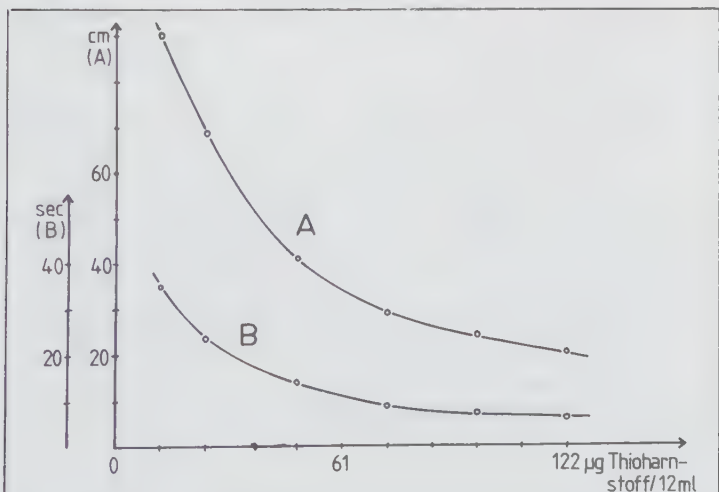


Abb. 79 Eichkurven zur Bestimmung von Thioharnstoff
 A = Auswertung der Falltiefe (cm)
 B = Auswertung der Rückkehrzeit (sec)

Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Thioharnstoffproben zeigt die Tabelle 31 .

Tabelle 31 Bestimmung von Thioharnstoff											
Alle Werte in μg Thioharnstoff / 12 ml (Gesamtvolumen der wässrigen Phase im Ansatz)											
gegeben	12,2	18,9	25,0	38,4	60,0	61,0	73,2	88,5	99,4	120,2	
gefunden aus der Falltiefe	13,4	20,8	21,4	39,0	61,0	63,4	79,0	85,4	97,6	122,0	
gefunden aus der Rückkehrzeit	12,2	21,4	22,0	39,0	58,5	58,0	67,1	79,3	85,8	116,0	

BESTIMMUNG VON KUPFER

als Katalysator des Zerfalls von Wasserstoffperoxid

Bei diesem Beispiel ist der Katalysator (Kupfer) im fallenden Tropfen gelöst.

Für diese Bestimmung von Kupfer wurde dasselbe Reaktionssystem wie bei der Bestimmung in übereinander geschichteten Phasen (Seite 140) verwendet.

Die beiden Phasen werden in der gleichen Weise wie dort bereitet. Für die Extraktion der wässrigen Katalysatorprobelösung (10 ml) werden hier nur 2 ml Dithizonatlösung verwendet.

1 ml dieser Kupferdithizonatlösung wird dann jeweils in die Glasspritze gefüllt.

Bei einer Pumpgeschwindigkeit von $75 \mu\text{l}/\text{min}$ fällt alle $1,75 \text{ sec}$ ein Tropfen, jeder der immer gleich großen Tropfen hat also ein Volumen von etwa $2,2 \mu\text{l}$.

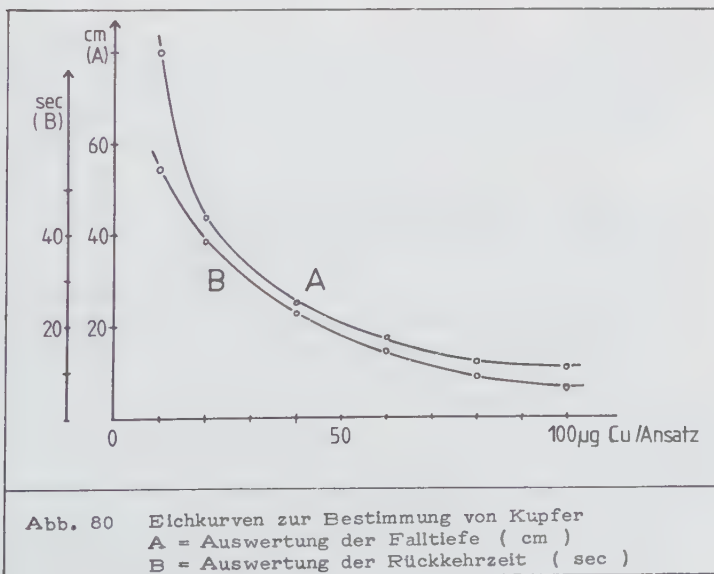
12 ml der wässrigen Phase (ruhend im Glasrohr) werden nach jeder Probenmessung ($20 - 30$ Tropfen) gewechselt. (Rohrlänge = 95 cm).

Der Ablauf der Reaktion wird wie bei der zuvor beschriebenen Bestimmung von Thiosulfat auf Grund der Gasentwicklung (hier jedoch Sauerstoff) visuell indiziert :

Der bei der Reaktion produzierte Sauerstoff sammelt sich an dem Tropfen der organischen Phase und bewirkt den Stillstand und das Wiederaufsteigen des Tropfens. Ausgewertet werden wiederum die Falltiefe und die Rückkehrzeit des Tropfens.

Ergebnisse

Mit Kupfer-Eichlösungen bei denen für jeden Ansatz eine Kupfermenge von $10 - 100 \mu\text{g}$ zur Anwendung kam, wurden die in Abb. 80 gezeigten Eichkurven erhalten. Die Falltiefe (Kurve A) und die Rückkehrzeit (Kurve B) wurden ausgewertet.



Die Ergebnisse der Bestimmung von 10 unbekannten Kupferproben zeigt die Tabelle 32.

Tabelle 32 Bestimmung von Kupfer										
Alle Werte in $\mu\text{g Cu}^{2+}$ / 10 ml ursprünglicher wässriger Probelösung										
gegeben	10,0	17,6	24,2	32,3	40,0	50,1	59,0	70,0	81,6	98,3
gefunden aus der Falltiefe	10,2	24,0	25,0	31,0	35,0	50,0	60,1	67,3	80,0	100,0
gefunden aus der Rückkehrzeit	10,0	20,0	28,0	33,0	40,2	48,0	60,0	70,0	85,0	110,0

BESTIMMUNG VON KUPFER

als Katalysator der Reduktion von Eisen(III) durch Thiosulfat

Kupfer katalysiert die Reduktion von Eisen(III) durch Thiosulfat. Die Anwesenheit von Eisen(III) wird durch Thiocyanat indiziert . (69).

Während der katalysierten Reaktion entfärbt sich fortlaufend die Reaktionslösung ($\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$).

Dieses Reaktionssystem wurde bereits für katalytisch-kinetische Bestimmungen verwendet (70 , 16).

Für die in dieser Arbeit entwickelte Fallrohrtechnik wird in der organischen Phase das Eisen (III)-Thiocyanat eingesetzt. Tropfen dieser Phase fallen durch eine wässrige Lösung, die Thiosulfat und den Katalysator (Kupfer) enthält.

Ausführung der Bestimmung

Zur Bereitung der organischen Phase werden 1 g Kaliumthiocyanat und 1 g Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) zunächst in 50 ml dest. Wasser gelöst. Das gebildete Eisen(III)thiocyanat wird dann mit 25 ml Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit 50 ml Wasser einmal gewaschen und dann mit 50 ml Chloroform und 40 ml Aceton versetzt.

Die etwas überraschende Zusammensetzung der organischen Phase hat folgende Gründe :

Eisen(III) thiocyanat lässt sich besonders gut mit Äther extrahieren. Um die nötige Dichte zu erhalten, mußte Chloroform zu dieser Lösung zugesetzt werden . Dann ergab sich allerdings, daß der Übergang des Eisens in die wässrige Phase kaum erfolgte. Durch Hinzufügen von Aceton (mit Wasser mischbar) konnte der zur Reaktion nötige Kontakt erreicht werden.

Die organische Phase wird in die Glasspritze (Infusionspumpe) gefüllt, sie ist nur wenig spezifisch dichter als die wässrige Phase, daher fallen die Tropfen sehr langsam (72 cm/ min).

Die wässrige Phase ist eine Mischung von 30 ml einer N/10 Thiosulfatlösung mit 10 ml der Kupfer-Probeflösung. 25 ml dieser Mischung werden in das Glasrohr gefüllt (Länge dieses Glasrohres : 110 cm).

Da die wässrige Phase den Katalysator enthält, muß sie für jede neue Probe erneuert werden.

Die Eisenlösung in organischem Medium wird mit 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ in die wässrige Phase gepumpt. Alle 5 sec fällt ein Tropfen ab. Das Volumen jedes Tropfens ist damit etwa 4 μl . Nach jeweils 4 - 6 Tropfen wird die Pumpe wieder gestoppt, um die Entfärbung der fallenden Tropfen zu beobachten

Die Entfärbung der Tropfen wird gegen eine beleuchtete weiße Fläche beobachtet.

Die Fallstrecke entspricht einer Fallzeit (Reaktionszeit). Gemessen wird die Strecke (= Zeit) bis der Tropfen eine immer gleiche schwache Gelbfärbung erreicht hat. Dieser Farbton ist besser zu erkennen als die vollständige Entfärbung . ("fixed concentration" Methode).

Trotzdem ist die Entfärbung relativ schlecht zu beurteilen, so daß mindestens 5 mal jeweils 4 - 6 Tropfen beobachtet werden müssen.

Ergebnisse

Die in Abb. 81 gezeigte Eichkurve wurde mit Kupferlösungen erhalten, die in dem Volumenanteil, das zur Messung verwendet wird (25 ml von 40 ml, in den 40 ml sind 10 ml die Kupferprobelösung enthalten) eine Kupfermenge von 62,5 - 625 μg gelöst enthalten.

Auf das verwendete Volumen von 25 ml sind auch die Angaben in Abb. 81 und Tabelle 33 bezogen.

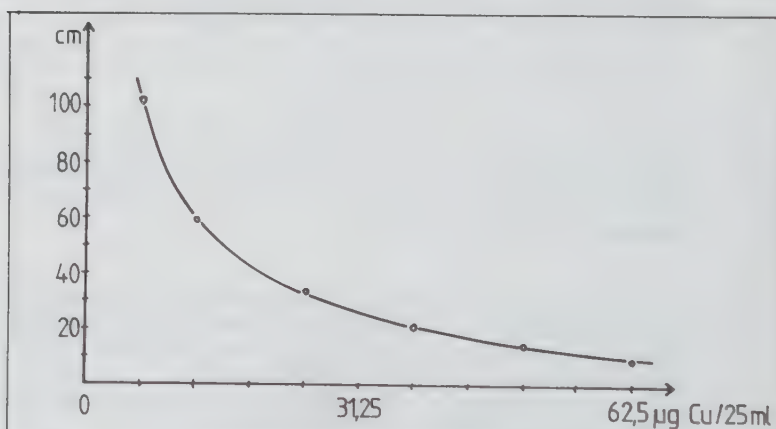


Abb. 81 Eichkurve zur Bestimmung von Kupfer
Auswertung der Falltiefe (in cm) bis zur
Entfärbung der fallenden Tropfen.

Tabelle 33 Bestimmung von Kupfer										
Alle Werte in $\mu\text{g Cu}^{++}/25\text{ ml}$										
gegeben	62,5	87,5	143,7	237,5	265,6	337,5	406,2	462,5	543,7	609,4
gefunden	65,6	87,5	162,5	221,8	281,2	343,7	437,5	525,0	500,0	612,5

V ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden Varianten und Neuentwicklungen zu vorwiegend katalytisch-kinetischen Analysenmethoden mit thermometrischer Indikation beschrieben.

In der EINLEITUNG (Kapitel I) werden grundsätzliche Überlegungen zur Temperaturmessung in der chemischen Analyse zunächst allgemein, dann speziell für katalytisch-kinetische Analysenmethoden dargestellt. Die methodischen und apparativen Möglichkeiten der thermometrischen Indikation werden diskutiert.

In Kapitel II wird die Methode der DOPPELINDIKATION für katalytisch- kinetische Analysenmethoden beschrieben.

Im allgemeinen Teil werden die Bedingungen und die Vorteile für die gleichzeitige Anwendung zweier Indikationsmethoden dargelegt.

Im praktischen Teil dieses Abschnittes ist die Anwendung der Doppelindikation für vier Reaktionssysteme beschrieben.

Eine Bestimmung von Eisen (der Eisen-Triäthylentetramin-Komplex katalysiert den Zerfall von Wasserstoffperoxid) wird mit gleichzeitiger thermometrischer und biamperometrischer Indikation ausgeführt.

Für die Bestimmung von Cyanid wird die Verzögerung des durch Kupfer katalysierten Zerfalls von Wasserstoffperoxid in ammonalkalischer Lösung verwendet. Die Indikation erfolgt simultan thermometrisch und biamperometrisch.

Bei dieser Bestimmung wird mit kontinuierlichem Zulauf des Katalysators gearbeitet, dadurch erweitert sich der Bestimmungsbereich für Cyanid.

Für die Kombination beider Meßwerte der Doppelindikation wird hier eine Differenz-Betrag-Bildung beschrieben.

Molybdän wird als Katalysator des Landolt-Systems Bromat-Jodid-Ascorbinsäure bestimmt. Das Ende der Induktionsperiode wird photometrisch, die Reaktionsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode wird thermometrisch indiziert.

Für diese Messungen wird ein einfaches Photometer vorgeschlagen.

Katalysatoren der Jod-Azid-Reaktion wurden mit thermometrischer und optischer Indikation bestimmt. Die optische Indikation beruht auf der Trübung (Turbidimetrie) der Reaktionslösung (Glycerinhaltig) durch Stickstoffbläschen.

Als Katalysatoren wurden Schwefelwasserstoff, Natriumthiosulfat, Thioharnstoff und Cystein bestimmt.

Ausserden wurde eine apparative Variante entwickelt, bei der aus Sulfiden Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben (Gasentwicklungsgefäß) und dieses mit einem Trägergas in die Jod-Azid-Lösung geleitet wurde.
(Bestimmung von Natriumsulfid).

Eine weitere Variante, die Durchflußmethode mit vollständiger Rückvermischung ermöglicht eine ständige Erneuerung der Reaktionslösung und eine kontinuierliche Probenmessung.

In Kapitel III wird die thermometrische Indikation von REAKTIONEN MIT EINEM FESTEN PARTNER beschrieben. Im allgemeinen Teil wird zuerst dargestellt, was zu dieser Analysenmethode führte. Die Möglichkeit für Reaktionen von nur festen Partner miteinander wird kurz diskutiert. Zu Reaktionen zwischen gelösten und festen Partnern werden allgemeine Grundlagen und Voraussetzungen beschrieben.

Im praktischen Teil werden zuerst Untersuchungen zum Verhalten von festen Stoffen bei Zugabe von Lösungen diskutiert. Thermometrisch gefundene Lösungswärmen verschiedener anorganischer Verbindungen mit Wasser werden verglichen.

Als Beispiel für diese Analysenmethode werden zunächst Bestimmungen beschrieben, bei denen der Katalysator in Lösung vorliegt, vier Arbeitstechniken wurden hierfür entwickelt:

Ist der Katalysator in v i e l Lösungsmittel gelöst, so kann w e n i g feste Reagensmischung hinzugegeben werden (Bestimmung von Kupfer als Katalysator der Reaktion von Kaliumperoxodisulfat mit Hydrazinsulfat), oder es kann zu v i e l fester Reagensmischung w e n i g der Katalysatorprobelösung gegeben werden.

Für den letzteren Fall wird zunächst in einem rotierenden Reaktionsgefäß gearbeitet (Bestimmung von Eisen - Triäthylentertramin-Komplex als Katalysator des Zerfalls von Wasserstoffperoxid).

Sodann wird eine Lochplattentechnik dargestellt, bei der die feste Reagensmischung in separaten Bohrungen einer Platte nacheinander mit Katalysator-Probelösung versetzt wird. Der thermische Effekt wird jeweils mit einem Thermistor indiziert, der in die Feststoffmischung eintaucht.

Für Zinkpulver als Feststoff und Wasserstoffperoxid als Reagens wird die Bestimmung von Blei, Silber, Jodid (als Inhibitor der katalytischen Aktivität des Silber) und von pH-Werten saurer Lösungen (H^+) beschrieben. Die Bestimmung der pH-Werte ist für elektrolytarmer Lösungen geeignet, ein Anwendungsbeispiel, pH-Messungen in Regenwasser, wird kurz dargestellt.

Für eine feste Jod-Azid-Reagensmischung werden als Katalysatoren (in Lösung) Thiosulfat und Thioharnstoff bestimmt.

Schließlich wurde eine Arbeitstechnik entwickelt, bei der die feste Reagensmischung als Tablette mit geeigneter Bohrung vorliegt. Die Reagensmischung bildet hier selbst das Reaktionsgefäß.

Mit Tabletten, die Wasserstoffperoxid als festes Addukt enthalten, gelang die Bestimmung von Kupfer (als Katalysator der Reaktion von Hydrazin mit Wasserstoffperoxid) und von Eisen (als Katalysator der Zersetzung von Wasserstoffperoxid).

Für die zweite Möglichkeit der Reaktionen mit festen und gelösten Partnern werden Bestimmungen fester Katalysatoren beschrieben. Der Katalysator befindet sich auf einem geeignet präparierten Träger (Filterpapier) fixiert. Ein auf dem Träger befindlicher Reagenstropfen hat Kontakt mit dem Katalysator, ein Thermistor wird eingetaucht.

Mit diesem Verfahren werden Silber und Mangan (Zersetzung von Wasserstoffperoxid) , Jodid (Cer-Arsen-Reaktion) und Thiosulfat(Jod-Azid-Reaktion) bestimmt.

Als ein praktisches Anwendungsbeispiel dieser Analysenmethode wurden mit der Lochplattentechnik einige BODENPROBEN untersucht. Mit verschiedenen Lösungen ergaben sich unterschiedliche thermische Effekte, so daß die Charakterisierung der Bodenproben nach Art und Inhaltsstoffen möglich erscheint ("Fingerprint").

Kapitel IV dieser Arbeit behandelt katalytisch-kinetische Analysenmethoden in einem Reaktionssystem mit zwei FLÜSSIGEN, NICHT MITEINANDER MISCHBAREN PHASEN .

Die reagierenden Stoffe werden (wie auch in Kapitel III) in einem heterogenen System eingesetzt . Zwei unterschiedliche Techniken zur Ausführung dieser Analysenmethode werden hier beschrieben:

In einem Reaktionssystem mit zwei übereinander geschichteten Phasen wird der Reaktionsverlauf thermometrisch indiziert, wobei in jede Phase ein Thermistor taucht. Die Temperaturdifferenz wird ausgewertet.

Als Beispiel wurden Cystein (in Wasser) als Katalysator der Reaktion von Jod (in Chloroform) und Azid (in Wasser) , sowie Kupfer (als Dithizonat in organischem Lösungsmittel) als Katalysator des Zerfalls von Wasserstoffperoxid in ammonalkalischer Lösung (in Wasser) bestimmt.

Als zweite Ausführung für diese Analysenmethode wird eine FALLROHRTECHNIK mit visueller Indikation beschrieben.

Tropfen einer spezifisch schwereren Phase fallen durch eine leichtere Phase in einem Glasrohr. Während des Fallens haben die reagierenden Stoffe, die in beiden Phasen eingesetzt werden, miteinander Kontakt. Die dadurch ablaufende Reaktion verändert während des Fallens eine Eigenschaft des Tropfens.

Eine Entfärbung wurde beobachtet bei der Bestimmung von Kupfer (in Wasser) als Katalysator der Reaktion von Eisen (als Rhodanid in organischer Phase) mit Thiosulfat (in Wasser).

Überraschend ergab sich die Möglichkeit, eine Reaktion zu indizieren, bei der als Produkt ein Gas entsteht: Das Gas bleibt an dem fallenden Tropfen sorbiert, dadurch steigt der Tropfen (zusammen mit der Gasblase), nach einem Stillstand, wieder auf.

Sowohl die Falltiefe, als auch die Zeit, die der Tropfen bis zur Rückkehr an der Abtropfstelle benötigt, werden als Meßwert benutzt.

Auf diese Weise wurden Thiosulfat und Thioharnstoff (in Wasser) als Katalysatoren der Reaktion von Jod (in Chloroform) mit Azid (in Wasser) (produziert wird Stickstoff) und Kupfer (als Dithizonat in organischer Phase) als Katalysator der Zersetzung von Wasserstoffperoxid in ammonalkalischer Lösung (in Wasser) (produziert wird Sauerstoff) bestimmt.

VI L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. L.S.Bark u. S.M.Bark "Thermometric Titrimetry"
Pergamon Press, Oxford 1969
2. G.A. Vaughan "Thermometric and Enthalpimetric
Titrimetriy " , Van Nostrand, London 1973
3. R.N. Heistand Rev.Analyt.Chem. II 194 (1975)
4. H. Weisz Angew.Chem. 88 177 (1976)
5. E.J. Greenhow Chem.Reviews 77 835 (1977)
6. J.Jordan, J.K.Grime, D.H.Wangh, C.D.Müller, H.M.Cullis
u. D.Lohr Analyt.Chem. 48 427 A (1976)
7. H.B.Mark u. G.A.Rechnitz "Kinetics in Analytical
Chemistry " Intersciences , New York 1968
8. A.A.Frost u. R.G.Pearson "Kinetik und Mechanismen
homogener chemischer Reaktionen "
Verlag Chemie , Weinheim 1964
9. R.A.Greinke u. H.B.Mark Analyt.Chem. 48 87R (1976)
10. R.A.Greinke u. H.B.Mark Analyt.Chem. 46 413R (1974)
11. K.B.Yatsimirskii "Kinetic Methods of Analysis"
Pergamon Press, Oxford 1966
12. H.Mottola Crit.Rev.Analyt.Chem. 4 229 (1975)
13. H.V.Malmstadt, C.J.Delaney u. E.A.Cordos
Crit.Rev.Analyt.Chem. 2 559 (1972)
14. H.Müller u. G.Werner Z.f.Chemie 16 304 (1976)
15. K.B.Yatsimirskii l.c. S. 1

16. S.Köhle Staatsexamensarbeit Freiburg 1975
17. K.B.Yatsimirskii l.c. S. 8
18. A.M.Gary u. J.P.Schwing
Bull. Soc. Chim. France (1972) 3654
19. A.L.Beilby u. C.A.Landowski
J. Chem. Educ. 47 238 (1970)
20. R.Feys , J.Devynck u. B.Tremillon
Talanta 22 17 (1975)
21. D.Klockow, H.Weisz u. K.Rothmaier
Z. Analyt. Chem. 264 385 (1973)
22. J.H.Wang J.Am.Chem.Soc. 77 4715 (1955)
23. S. Görög, M.T.Beck
Acta Chim. Hungaricae 29 291 (1961)
24. G.Kraft u. J.Fischer "Indikation von Titrationen "
Walter de Gruyter , Berlin 1972 S. 197
25. H. Erkut Rev.Fac.Sci.Univ.Istambul, Ser. A
18 153 (1953) nach Chem.Abstr. 48 31 (1954)
26. L.A. Nikolaev Vestn.Mosk.Univ. 2 105 (1946)
nach Chem.Abstr. 42 3653 (1948)
27. B. Kirson Bull.Soc.Chim.France (1952) 957
28. A. Quartaroli Gazz.Chim.Ital. 61 466 (1931)
29. S.Pantel u.H.Weisz Analyt.Chim.Acta 68 311 (1974)
30. H.Weisz , S.Pantel u. W.Meiners
Analyt.Cim.Acta 82 145 (1976)
31. G.Svehla Analyst (London) 94 513 (1969)
32. J.Bognar Mikrochim.Acta (1968) 455
33. H.Thompson u. G.Svehla Microchem.J. 7 206 (1963)
34. F.F.Gaal, V.I.Sörös u. V.J.Vajgand
Analyt.Chim.Acta 84 127 (1976)

35. F.Feigl Z.Anal.Chem. 65 25 (1924)
36. E. Friedmann J.Prakt.Chem. 146 179 (1936)
37. W.E.Dahl u. H.L.Pardue
Analyt.Chem. 37 1382 (1965)
38. G.Jander, K.F.Jahr u. H.Knoll "Massanalyse"
Walter de Gruyter Berlin 1963
39. H.Weisz u. H.Ludwig Analyt.Chim.Acta 62 125 (1972)
40. K.G.Denbigh Trans.Faraday Soc. 40 352 (1944)
41. G.Fritz Diplomarbeit Freiburg 1978
42. G. Peuschel u. F.Hagedorn Z.Anal.Chem. 277 177 (1975)
43. F.Hagedorn, G.Peuschel u. R.Weber
Analyst (London) 100 810 (1975)
44. H.Remy "Lehrbuch der anorganischen Chemie"
2.ter Bd.,Becker u.Erler,Leipzig 1942, S. 704
45. A.Mittasch "Kurze Geschichte der Katalyse in
Praxis und Theorie" Springer Berlin 1939 S. 47
46. R.Brdicka "Grundlagen der physikalischen Chemie"
Deutscher Verl.d.Wissenschaften, Berlin 1965 , S. 358
47. H.Weisz unveröffentlichte Studien
48. V.B. Parker National Standards Ref.Data Systems
NBS 2 nach "Handbook of Chemistry and Physics"
The Chem.Rubber, Cleveland 1970, S. D 76
49. H.Erlenmeyer, C.Flierl u. H.Sigel
Chimia 22 433 (1968)
50. H.Weisz u. S.Pantel Analyt.Chim.Acta 62 361 (1972)
51. A.S.Gordon "Symposion on combustion and flame and
explosion phenomena " Wisconsin, Madison
(Vortrag, zitiert nach B.Ackerson "The Chemistry
of Hydrazine " Wiley, New York 1951)
52. H.Ballczo Mikrochem. 26 248 (1939)

53. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Syst. Nr. 3 Sauerstoff, Lieferung 7, Seite 2315
Verlag Chemie, Weinheim 1966
54. M.Traube Ber. 15 659 (1882)
55. K.Fäßler Chemie i.u.Zeit 3 76 (1969)
56. R.G.Bates "determination of pH" Wiley, New York 1973
57. K. Doerffel "Statistik in der analytischen Chemie"
Dt.Verl.f.Grundstoffind. Leipzig 1966 S. 87
58. Gmelin Handbuch l.c. S. 2393
59. W.Meiners Diplomarbeit Freiburg 1974
60. H.Jagoda Ind.and Eng.Chem.Analyt.Edition
2 79 (1937)
61. H.Weisz "Microanalysis by the ring oven technique"
Pergamon Press, Oxford 1970
62. Gmelin Handbuch l.c. S. 2357
63. E.B.Sandell u.J.M.Kolthoff
J.Am.Chem.Soc. 56 1426 (1934)
64. H.Weisz u. U.Muschelknautz
Z.Anal.Chem. 215 17 (1966)
65. G.Karenovics Diplomarbeit Freiburg 1976
66. F.Scheffer, P.Schachtschabel, H-P.Blume, K.H.Hartge
u. U.Schwertmann "Lehrbuch der Bodenkunde"
Enke, Stuttgart 1976
67. J.Fries u.H.Getrost "Organische Reagenzien für die
Spurenanalyse" Merck, Darmstadt 1977
68. G.W.Ewing u. A.Maschka "Physikalische Analysen-
und Untersuchungsmethoden der Chemie"
Bohmann, Wien 1961 S. 412
69. A.C. Oudemans Z.Anal.Chem. 6 129 (1867)
70. H.Weisz u.K.Rothmaier Analyt.Chem. 82 155 (1976)

Lebenslauf

Am 9. November 1946 wurde ich als zweiter Sohn des Landwirtes Hans Meiners und seiner Ehefrau Almuth geb. Meyer in Iffens geboren.

Dort besuchte ich bis 1957 die Volksschule. Anschließend war ich Schüler des Gymnasiums in Nordenham, wo ich 1966 das Abitur ablegte. Im Wintersemester 1966 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg. 1969 fand die Diplomchemiker-Vorprüfung statt, im Juni 1974 beendete ich das Studium mit dem Diplom.

Seitdem bin ich unter der Leitung von Prof.Dr.H.Weisz, Lehrstuhl für Analytische Chemie, mit der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Ab Oktober 1973 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft, und seit März 1974 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter am Chemischen Laboratorium der Universität tätig.

